DIE NORMALKOORDINATEN-ANALYSE IN EXTERNEN KOORDINATEN

DAS KRAFTFELD VON PERFLUORMETHYLENIMIN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Dines Christen
aus Kopenhagen

1982

1981

DIE NORMALKOORDINATEN-ANALYSE IN EXTERNEN KOORDINATEN

DAS KRAFTFELD VON PERFLUORMETHYLENIMIN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Dines Christen
aus Kopenhagen

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.1981

Dekan: Professor Dr. E. Reinhard

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Oberhammer

2. Berichterstatter: Professor Dr. V. Hoffmann

CHRISTEN, Dines

Die Normalkoordinaten-Analyse in Externen Koordinaten
Das Kraftfeld von Perfluormethylenimin.

KURZFASSUNG

Die Methodik der Normalkoordinaten-Analyse wird zu Beginn für ein festgehaltenes, schwingendes System durchgeführt, und zwar klassisch-mechanisch in inneren, kartesischen und massengewichteten kartesischen Verschiebungskoordinaten.

Die Trennung der Schwingungen von den Translationen und Rotationen wird diskutiert und die Lagrange'sche Bewegungsgleichungen werden in massengewichteten kartesischen Koordinaten gelöst.

Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips wird die klassische Hamilton-Funktion in den äquivalenten quantenmechanischen Hamilton-Operator umgewandelt.

Es erweist sich jedoch sinnvoll, das Modell so zu erweitern, daß das Molekül gleichzeitig schwingen und rotieren kann. Die entstehenden Schwingungs-Rotations-Parameter werden erläutert.

Es ist damit theoretisch möglich, aus einem bekannten Kraftfeld Schwingungsfrequenzen zu berechnen. Das eigentliche Problem der Normalkoordinaten-Analyse ist jedoch die Berechnung von Kraftkonstanten aus gemessenen Schwingungsfrequenzen. Dies ist das inverse Eigenwertproblem. Um es zu lösen, muß eine Jacobi-Matrix aufgestellt werden, die am besten nicht nur Frequenzableitungen, sondern auch Ableitungen der Schwingungs-Rotations-Parameter beinhaltet. Die Matrix kann entweder analytisch (für einige Parameter) oder numerisch (für alle Parameter) aufgestellt werden.

Für die automatische Durchführung der Rechnungen wurde ein Programm NCA erstellt und an Thiophosgen erprobt.

Das Programm wurde für die Normalkoordinaten-Analyse von Perfluormethylenimin eingesetzt. Die Zuordnung der Spektren und die resultierenden Kraftkonstanten werden mit jenen aus ähnlichen Molekülen verglichen.

ABSTRACT

The principles of a normal coordinate analysis are investigated for a classical non-rotating molecule in internal-, cartesian-, and mass-weighted cartesian displacement coordinates. The separation of the vibrations from the translations and rotations is discussed and the Lagrangian solved using mass-weighted cartesian coordinates.

The correspondence principle is applied to turn the classical Hamilton function into a quantum mechanical Hamiltonian. The model is then generalized, allowing for simultaneous vibrations and rotations, and the vibration-rotation interaction parameters are derived.

Thus it is theoretically possible to calculate the harmonic frequencies for a molecule once the force field is known. The real problem, though, is the calculation of force constants from measured frequencies. This is the inverse Eigenvalue problem. In order to solve that, a Jacobian is constructed, either analytically (possible for some parameters) or numerically (possible for all parameters), preferably with rotation-vibration elements as well as the derivatives of the frequencies.

A computer program, NCA, was constructed to facilitate the automatic solving of the normal coordinate problem, and this program was tested on Thiophosgene.

Finally, the program NCA was used for the normal coordinate analysis of Perfluoromethylenimine. The assignment of the spectra and the resulting force constants are compared with those of similar molecules.

CHRISTEN, Dines

The Normal coordinate analysis in external coordinates
The Force Field of Perfluoromethyleneimine.

Besonderen Dank schulde ich die Mitarbeiter des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie für die ständige Hilfsbereitschaft, speziell den Herren Professoren Dr. Heinz Oberhammer und Dr. Volker Hoffmann - und vor allem - unseren all zu früh verstorbenen Institutsdirektor Professor Dr. Werner Zeil.

für Bobbi

Inhaltsverzeichnis

	Seite:
I. EINLEITUNG	9
II. THEORIE	13
II.1. DIE KLASSISCH-MECHANISCHE THEORIE DER MOLEKÜLSCHWINGUNGEN	15
II.1.a Die Kinetische Energie	16
II.1.b Die Potentielle Energie	20
II.1.c Die B- und G-Matrizen	27
II.1.d Die F-Matrix	41
II.2. DIE QUANTENMECHANISCHE THEORIE DER MOLEKÜLSCHWINGUNGEN	48
II.2.a Das inverse Eigenwertproblem	57
II.2.b Die Symmetrie	63
III. DAS PROGRAMM NCA FÜR DIE NORMAL-KOORDINATEN-ANALYSE	64
III.1 EINE KONTROLLRECHNUNG AN THIOPHOSGEN	67
IV. EINE NORMALKOORDINATEN-ANALYSE AN $FNCF_2$	71
V. LITERATURVERZEICHNIS	93

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548922_0081

I. EINLEITUNG

Es gibt zwei Methoden zur Bestimmung von genauen, ungestörten Molekülstrukturen an Molekeln in der Gasphase, nämlich die Elektronenbeugung und die Mikrowellenspektroskopie.

Über Arbeiten in diesen Bereichen am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen unter der Leitung des ehemaligen Institutsdirektors Professor Dr. Werner Z e i l ist öfters berichtet worden [1]. Bisher gibt es nur ganz wenige Forschungseinrichtungen, in denen die apparativen Voraussetzungen gegeben sind, um beide Untersuchungsmethoden anzuwenden und weiter zu entwickeln.

Die Grundlagen dieser beiden Untersuchungsmethoden sollen hier nicht beschrieben werden. Allerdings muß bei einem Vergleich dieser beiden Methoden immer berücksichtigt werden, daß es keine einfache und allgemein gültige Definition einer Molekülstruktur gibt. Das Problem liegt darin (vereinfacht dargestellt), daß die Moleküle sich ständig bewegen, d.h. die Messungen nur an bewegter Materie durchgeführt werden können und nicht an Molekeln, die sich im Potentialminimum (Gleichgewichtszustand) befinden. Die Erklärung dafür gibt die Heisenberg'sche Unschärferelation:

$$\hbar \leqq \Delta \bar{r} \cdot \Delta \bar{p}$$

Bei der Festlegung des Ortsvektors wächst die Impuls-Unschärfe in das Unendliche und macht dadurch den Aufenthalt des Moleküls im Gleichgewichtszustand unmöglich.

Für ein zweiatomiges Molekül beschreibt Abbildung 1 die Lage. Es ist also unmöglich, einen Gleichgewichtszustand (mit dem intramolekularen Abstand r_e) zu erreichen. Der niedrigste Schwingungszustand ist der sogenannte Schwingungsgrundzustand ($v = 0$), wo der Abstand durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung (Quadrat der molekularen Wellenfunktion) beschrieben ist. Dieser Zustand ist gleichzeitig derjenige, der am schärfsten definiert werden kann, d.h. für den harmonischen Oszillator gilt für den Grundzustand das Gleichheitszeichen in der Unschärferelation.

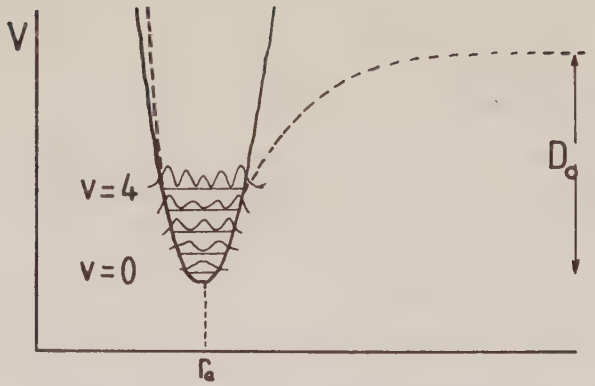


Abb. 1 Das Potential (------) und die harmonische Näherung (———) eines zweiatomigen Moleküls

Abbildung 1 illustriert noch zwei weitere Komplikationen:

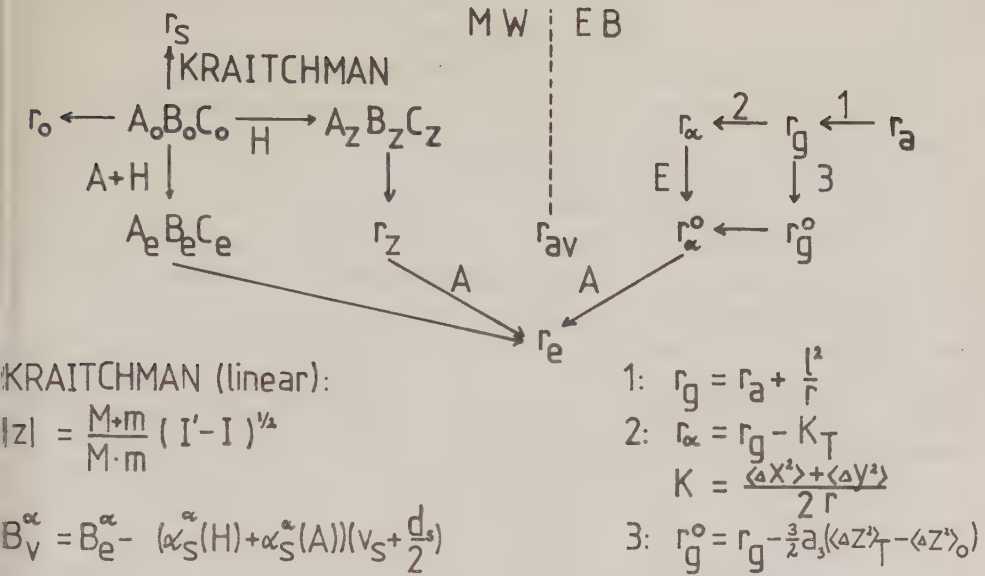
1. daß es auch höhere angeregte Schwingungszustände gibt, die besetzt sein können (Boltzmann-Verteilung) und
2. daß das Potential sich nur in der Umgebung vom Minimum als Parabel (harmonisch) beschreiben läßt; es gibt also auch eine gewisse Anharmonizität.

Bei der Strukturbestimmung mittels der Mikrowellenspektroskopie muß man daher berücksichtigen, daß es zwar möglich ist, Rotationskonstanten (Trägheitsmomente im Hauptachsensystem) für alle Schwingungszustände, die genügend besetzt sind, zu bestimmen, daß aber diese Konstanten alle effektive Konstanten sind, das heißt über den entsprechenden Zustand gemittelt wurden.

Bei der Strukturbestimmung mittels der Elektronenbeugung mißt man eine zeitliche und räumliche Mittelung von allen genügend besetzten Zuständen. Die Fouriertransformation dieses Interferenzphänomens liefert deshalb Strukturen, die über verschiedene Zustände gemittelt wurden.

Abbildung 2 soll hier nur zeigen, daß es möglich ist, die Ergebnisse dieser beiden Untersuchungsmethoden miteinander zu vergleichen - ja, miteinander zu verknüpfen - aber nur, wenn die intramolekularen Kräfte genau bekannt sind.

Abbildung 2 Strukturdefinitionen (siehe auch die folg.Seite)



KRAITCHMAN (linear):

$$|z| = \frac{M+m}{M \cdot m}\,(I'-I)^{1/2}$$

$$B_v^\alpha = B_e^\alpha - (\alpha_s^\alpha(H)+\alpha_s^\alpha(A))(v_s+\frac{d_s}{2})$$

1: $r_g = r_a + \frac{l^2}{r}$

2: $r_\alpha = r_g - K_T$

$$K = \frac{\langle\Delta X^2\rangle+\langle\Delta y^2\rangle}{2r}$$

3: $r_g^o = r_g - \frac{3}{2}a_3(\langle\Delta Z^2\rangle_T - \langle\Delta Z^2\rangle_o)$

Diese wurden früher fast ausschließlich aus Schwingungsspektren (Infrarot- oder Raman-Spektren) gewonnen; in den letzten Jahren aber auch zunehmend aus Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungsparametern (Rotationsspektroskopie oder Hochauflösungs-Schwingungsspektroskopie) ermittelt, siehe Abschnitt II.2.

Die heutige Strukturbestimmung gibt damit keine statische, sondern eine moleküldynamische Aussage, wobei die Rotations- und die Schwingungsspektroskopie sehr eng miteinander und mit der Elektronenbeugung an Molekülen in der Gasphase verbunden sind.

Das Verbindungsglied ist die Normalkoordinaten-Analyse.

In dieser Arbeit soll zunächst die Theorie dieser Analyse dargelegt werden. Weiterhin soll gezeigt werden, aus welchen Meßwerten Informationen über die harmonischen Kräfte extrahiert werden können und letztlich soll ein Programm für die Normalkoordinaten-Analyse vorgestellt werden, das an Thiophosgen überprüft und für Perfluormethylenimin angewandt wurde.

ZUR STRUKTURBESTIMMUNG

Bei der Rotationsspektroskopie werden effektive Rotationskonstanten bestimmt, im Grundzustand A_o B_o und C_o. Diese Rotationskonstanten hängen mit den effektiven Trägheitsmomenten folgendermaßen zusammen:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_o^b}$$

wobei das Trägheitsmoment um eine Hauptachse bestimmt ist.
Hat ein Molekül mehr als drei Strukturparameter, müssen zusätzliche Daten aus Isotopenspezies gewonnen werden. Eine Anpassung der Strukturparameter an genügend viele Rotationskonstanten wird mit r_o bezeichnet. Eine Methode der Strukturbestimmung, die die Differenzen von Trägheitsmomenten verschiedener Isotopenspezies nutzt (wobei der Schwingungsbeitrag zum Trägheitsmoment weitgehend verschwindet), wird nach seinem Erfinder die "Kraitchman-Methode" und die Struktur r_s genannt. Eine hypothetische Gleichgewichtsstruktur (r_e) ist nur dann erhältlich, wenn das harmonische und anharmonische Kraftfeld bekannt sind. Ist jedoch nur der harmonische Teil bekannt, kann man durch eine harmonische Korrektur zu "zero-point"-Rotationskonstanten und dadurch zu einer r_z-Struktur gelangen. Diese ist äquivalent der r_α^o-Struktur aus der Elektronenbeugung.

Das Interferenzmuster eines Elektronenbeugungsexperiments hängt vom r_a (Argument in der Sinusfunktion) ab. Gleichzeitig geben die relativen Intensitäten der Beugungsmuster Aussagen über die Schwingungsamplituden (l). Es ist also möglich, den Schwerpunkt in der Wahrscheinlichkeitsverteilung der interatomaren Abstände direkt aus dem Experiment zu bestimmen (r_g). Zur r_α-Struktur (dem Abstand zwischen mittleren Kern-Positionen) kommt man bei sehr einfachen Molekülen durch eine Analyse des "shrinkage-Effekts", bei komplizierteren muß das Ergebnis einer Normalkoordinaten-Analyse herangezogen werden. r_α^o (die r_α-Struktur des Grundzustandes) wäre im Prinzip zugänglich durch Extrapolation von Daten, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden; in der Praxis ist dies leider nicht durchführbar. Anstelle dessen wird die r_g-Struktur theoretisch "extrapoliert" unter Ansatz zweiatomiger Teilstrukturen. Mit Hilfe der Normalkoordinaten-Analyse wird schließlich die r_α^o-Struktur bestimmt. Werden Beugungsdaten und B_z-Rotationskonstanten gleichzeitig verwendet, spricht man von einer $r_{average}$-Struktur.

II. THEORIE

Wie bei allen physikalischen Meßvorgängen muß ein mathematisch-physikalisches Modell aufgestellt werden, aus welchem diejenigen Eigenschaften berechnet werden können, die mit experimentellen Daten zu vergleichen sind.

Für das molekulare Bewegungsproblem kann man sich ein Molekül folgendermaßen vorstellen:
Es besteht aus Massenpunkten (Atome), die miteinander durch Federn (Bindungen) verbunden sind. Es gibt auch "Winkel-Federn" zwischen den Bindungen und zwischen Bindungen und gewissen Ebenen im Molekül.

Wenn diesem System Energie zugeleitet wird, fängt es an zu schwingen. Verschiedene Energiemengen erzeugen verschiedene Bewegungsformen oder - anders ausgedrückt - verschiedene Normalschwingungen.

Wie diese Normalschwingungen und deren beschreibende Koordinaten berechnet werden, ist das Thema dieses Abschnitts.

Um eine Vorstellung von der Wechselwirkung zwischen den Bewegungsformen eines Moleküls zu erhalten, sei auf die hier dargestellte symbolische Energiematrix verwiesen:

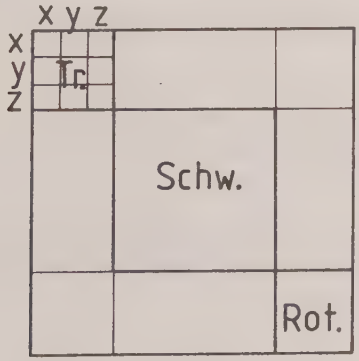


Abb. 3 Eine symbolische Energiematrix für die Molekülbewegungen

Wir werden uns zuerst mit dem mittleren Teil beschäftigen. Das heißt, nur die inneren Bewegungen betrachten und die Wechselwirkungen mit Translation und Rotation vernachlässigen (was später noch erläutert werden soll). Dabei sollen die klein-amplituden Normalschwingungen behandelt werden.

Anhand eines einfaches Modells sollen einige Begriffe fest definiert und ein großer Teil der sogenannten Normalkoordinaten-Analyse anschaulich dargestellt werden.

Wir werden uns also nur mit Molekülen beschäftigen, die

1. der Klasse der quasi-starren, nicht-linearen Moleküle angehören, das heißt, in einem Potentialfeld (durch die Born-Oppenheimer-Näherung definiert) schwingen und zwar mit kleinen Amplituden,
2. unser Bezugssystem soll das des Gleichgewichtszustandes sein und die Potentialhyperfläche muß single-minimum sein, womit die Gleichgewichtsstruktur eindeutig definiert ist.

Um weitere Vereinfachungen einzuführen, werden wir uns zunächst im Rahmen der klassischen Mechanik bewegen und erst später den Übergang in die Quantenmechanik vornehmen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß (obwohl die Schwingungen eines Moleküls natürlich quantenmechanischen Regeln gehorchen müssen) das klassisch-mechanische Modell sehr wohl ausreicht, wenn nur einfache harmonische Schwingungen betrachtet werden sollen (wobei "harmonisch" aussagt, daß die Potentialhyperfläche Parabelcharakter besitzt; mit anderen Worten: das Hooke'sche Gesetz gilt im ganzen Definitionsbereich).

Schon am Anfang ist zu sehen, wie gewisse spezielle Koordinatensysteme die Bewegungsgleichungen besonders einfach machen. Diese Koordinatensysteme werden auch das quantenmechanische System besonders einfach machen; auch Symmetriebetrachtungen können direkt übernommen werden und schließlich stimmen sogar die resultierenden Frequenzen überein.

II.1. DIE KLASSISCH-MECHANISCHE THEORIE DER MOLEKÜLSCHWINGUNGEN

Zunächst stellt sich die Aufgabe, die Bewegungen der einzelnen Atome, die das Molekül bilden, zu berechnen.

Wenn es um die Suche nach Bewegungsgleichungen geht, ergeben sich drei Möglichkeiten [2]:

1. Man kann die Newton'sche Gleichung aufstellen:

$$m_a \bar{b}_a = - \frac{\partial V}{\partial \bar{r}_a}$$

wobei
V = potentielle Energie, m_a = Masse, $\bar{b}_a$ = Beschleunigung und $\bar{r}_a$ = Ortsvektor des Atoms a.

2. Man kann die Lagrange-Funktion definieren:

$$L = T - V$$
$$V = V(q)$$
$$T = T(\dot{q}) = \frac{1}{2} \sum_a m_a \dot{q}_a^2$$

wobei
T = kinetische Energie, q = generalisierte Ortskoordinate, $\cdot$ = zeitliche Ableitung, N = Zahl der Atome.

Die (3N) Bewegungsgleichungen von zweiter Ordnung sind:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{\partial L}{\partial q}$$

3. Man kann die Hamilton-Funktion definieren:

$$H = T + V$$
$$V = V(q)$$
$$T = T(p) = \frac{1}{2} \sum_a p_a^2 / m_a$$

wobei
p = zu q kunjugierter Impuls.

Die (6N) Bewegungsgleichungen von erster Ordnung lauten:

$$\dot{q}_a = \frac{\partial H}{\partial p_a} \quad \text{und} \quad -\dot{p}_a = \frac{\partial H}{\partial q_a}$$

Die Lagrange- und Hamilton-Funktionen sind zwei Erscheinungen der gleichen Energieaussagen und man kann zeigen, daß eine Legendre-Transformation die eine in die andere umwandelt:

$$H = \sum_a p_a \dot{q}_a - L$$

In der klassischen Mechanik wird normalerweise die Lagrange-Funktion aufgestellt, wenn es um die Suche nach Bewegungsgleichungen geht. Beim Übergang in die Quantenmechanik ist es aber einfacher, von der Hamilton-Funktion auszugehen. In beiden Fällen müßte die kinetische und die potentielle Energie des Systems als Funktion von generalisierten Koordinaten aufgestellt werden; hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten.

Gleichzeitig sollten aber die moleküldynamischen Verhältnisse bezüglich der sogenannten Inneren Koordinaten beschrieben werden (beispielsweise Molekülbindungen oder -winkel) und deshalb müßte man dieses System in Zusammenhang mit generalisierten (oder verallgemeinerten) Koordinaten bringen.

II.1.a. DIE KINETISCHE ENERGIE

Zunächst wird die kinetische Energie berechnet.

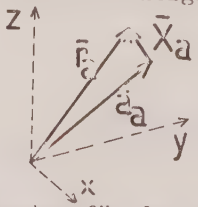


Abb. 4 Koordinatensystem für das schwingende Molekül
$\bar{r}_a$ = momentaner Ortsvektor des a'ten Atoms
$\bar{a}_a$ = Ortsvektor der Gleichgewichtslage des a'ten Atoms
$\bar{X}_a$ = Verschiebungsvektor des a'ten Atoms

Dabei wird vorausgesetzt, daß es eine Gleichgewichtsstruktur gibt und deshalb kann jetzt eine kartesische Verschiebungskoordinate (oder Verschiebungsvektoren) definiert werden:

$$\bar{X}_a = \bar{r}_a - \bar{a}_a$$

wobei $\bar{a}_a$ den Ortsvektor des Atoms a in Gleichgewichtslage und $\bar{r}_a$ den des momentanen Zustandes beschreiben.

Die $\bar{X}_a$ werden in eine Spaltenmatrix von Länge 3N (N = Zahl der Atome) zusammengefaßt. Diese Matrix wird oft "die kartesischen Koordinaten" genannt.

Die transponierte Matrix sieht dann folgendermaßen aus:

$$\underline{X}^+ = \left\{ X_1^{(x_1)}, X_2^{(y_1)}, X_3^{(z_1)}, X_4^{(x_2)}, \ldots X_{3N}^{(z_N)} \right\}$$

Die Wurzeln der Atommassen werden auch in eine Matrix zusammengefaßt und zwar als Diagonalmatrix:

$$\underline{\underline{m}}^{1/2} = \left\{ \sqrt{m}_1, \sqrt{m}_1, \sqrt{m}_1, \sqrt{m}_2, \ldots \sqrt{m}_N \right\}_{diag}$$

Aus dem Produkt von $\underline{X}$ und $\underline{\underline{m}}^{1/2}$ erhält man die sogenannten massengewichteten kartesischen Koordinaten:

$$\underline{q} = \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{X}$$

Wie bereits erwähnt, sollen auch innere Koordinaten verwendet werden und deshalb lohnt es sich jetzt, die inneren Koordinaten als Funktionen von kartesischen Koordinaten auszudrücken. Dies geschieht mit Hilfe einer Reihenentwicklung:

$$R_i = \sum_a \frac{\partial R_i}{\partial X_a} X_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{\partial^2 R_i}{\partial X_a \partial X_b} X_a X_b + \ldots\ldots$$

Normalerweise genügt das erste Glied, und man erhält:

$$R_i = \sum_a B_{ia} X_a \quad \text{mit} \quad B_{ia} = \frac{\partial R_i}{\partial X_a}$$

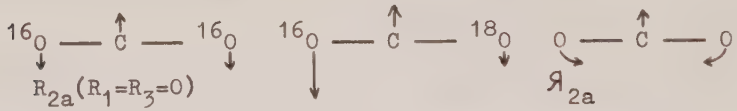
oder in der Matrixschreibweise:

$$\underline{R} = \underline{\underline{B}}\ \underline{X} \quad \text{oder} \quad \underline{R} = \underline{\underline{B}}\ \underline{\underline{m}}^{-1/2}\ \underline{q}$$

Hier wurde die Näherung der rectilinearen Verschiebungen benutzt. Diese Näherung ist normalerweise sehr gut, hat jedoch zwei Nachteile:

1. Bei Winkeländerungen werden Streck-Komponenten hineingemischt.
2. Die Schwingungen verschiedener Isotopenspezies sind nicht äquivalent.

Darauf soll später noch eingegangen werden; aber schon hier sei der Effekt anhand von CO_2 anschaulich gemacht:



Wenn man mehrere Glieder der Reihenentwicklung mitnimmt (normalerweise die ersten drei), bezeichnet man die Koordinaten als kurvilineare (oder geometrische); Hoy, Mills und Strey haben vorgeschlagen, das Symbol $Я_i$ (jah) zu verwenden [3].

Die Aufstellung von der B-Matrix wird in Abschnitt II.1.c. behandelt.

Hier sei die symbolische Durchführung der Normalkoordinaten-Analyse fortgesetzt, wobei die kinetische Energie in den neuen Koordinaten formuliert werden muß. Hierzu wird eine Rechtsinverse von B benötigt, die mit A bezeichnet sei.

Am Ende soll dann die kinetische Energie als Funktion von generalisierten Geschwindigkeiten und auch als Funktion von Impulsen stehen, wobei der Übergang in die Quantenmechanik ja erleichtert wird.

Die kinetische Energie lautet im allgemeinen:

$$T = \frac{1}{2} \sum_a m_a \cdot v_a^2 \quad \text{oder (mit } \bar{p}_a = \frac{\partial T}{\partial \bar{v}} = m_a \cdot \bar{v}_a) = \frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} p_a^2$$

In kartesischen Koordinaten ist $\bar{v}_a = \dot{X}_a$. X_a setzt sich aus der Differenz zwischen $\bar{a}_a$ und $\bar{r}_a$ zusammen, wobei die zeitliche Ableitung von $\bar{a}$ gleich Null ist, also:

$$T = \frac{1}{2} \underline{\dot{X}}^+ \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{\dot{X}} \quad \text{oder} \quad = \frac{1}{2} \underline{p}^+ \underline{\underline{m}}^{-1} \underline{p} \qquad \underline{p} = \frac{\partial T}{\partial \dot{X}}$$

Für den Übergang in massengewichtete kartesische Koordinaten verwendet man:

$$\underline{\dot{q}} = \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{\dot{X}} \quad (\text{weil } \underline{q} = \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{X})$$

$$T = \frac{1}{2} \underline{\dot{q}}^+ \underline{\dot{q}} \quad \text{oder} \quad T = \frac{1}{2} \underline{p}^+ \underline{p} \quad (\underline{p} = \frac{\partial T}{\partial \underline{\dot{q}}})$$

Für den Übergang in innere Koordinaten benötigt man die inverse B-Matrix (A) und erhält (mit X = AR (BA=E)) weil A (wie B) zeitunabhängig ist:

$$T = \frac{1}{2} \underline{\dot{R}}^+ \underline{\underline{A}}^+ \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{\underline{A}} \underline{\dot{R}}$$

Für den Übergang in die Impulsbeschreibung gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Direkt unter Verwendung von $\underline{\Pi} = \frac{\partial T}{\partial \underline{\dot{R}}}$

2. über die inverse G-Matrix: $\underline{\underline{G}}^{-1} = \underline{\underline{A}}^+ \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{\underline{m}}^{1/2} \underline{\underline{A}}$.

zu 1.

T wird durch $\dot{R}$ nach $\dot{q}$ abgeleitet:

$$\underline{p}^{+} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\underline{R}}} \cdot \frac{o\dot{\underline{R}}}{\partial \dot{\underline{q}}} = \underline{\pi}^{+} \frac{o\underline{R}}{\partial \underline{q}} = \underline{\pi}^{+} \underline{\underline{m}}^{-1/2} \underline{\underline{B}}$$

und damit

$$T = \frac{1}{2} \underline{\pi}^{+} \underline{\underline{B}} \underline{\underline{m}}^{-1/2} \underline{\underline{m}}^{-1/2} \underline{\underline{B}}^{+} \underline{\pi} = \frac{1}{2} \underline{\pi}^{+} \underline{\underline{G}} \underline{\pi} \quad (\text{mit } \underline{\underline{G}} = \underline{\underline{B}} \underline{\underline{m}}^{-1} \underline{\underline{B}}^{+})$$

zu 2.

$$T = \frac{1}{2} \dot{\underline{R}}^{+} \underline{\underline{G}}^{-1} \dot{\underline{R}}$$

$$\pi_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} = \sum_j G_{ij}^{-1} \dot{R}_j \longrightarrow \dot{R}_i = \sum_j (G_{ij}^{-1})^{-1} \pi_j \quad \text{und damit}$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} G_{ij} \pi_i \pi_j = \frac{1}{2} \underline{\pi}^{+} \underline{\underline{G}} \underline{\pi}$$

Dazu ist noch zu sagen, daß die Elemente der A- und B-Matrizen oft in Dreiergruppen (Tripletelemente) zusammengefaßt werden; und damit werden die G- bzw. G^{-1} -Elemente dann folgendermaßen berechnet:

$$G_{ij} = \sum_a m_a^{-1} \bar{s}_{ia} \cdot \bar{s}_{ja} \quad \text{und} \quad G_{ij}^{-1} = \sum_a m_a \bar{t}_{ia} \cdot \bar{t}_{ja}$$

Es gilt:

$$\left\{ \bar{s}_{ia} \right\} = \left\{ \bar{t}_{ia} \right\}^{-1} .$$

II.1.b. DIE POTENTIELLE ENERGIE

Die potentielle Energie kann auch als Funktion der oben erwähnten verallgemeinerten Koordinaten beschrieben werden. Sie wird nach den inneren Koordinaten als Taylorreihe entwickelt (weil die Verschiebungen definitionsgemäß sehr klein sind):

$$V = V_0 + \sum \frac{\partial V}{\partial R_i} R_i + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} R_i R_j + \ldots.$$

V_0 kann man arbiträr gleich Null setzen, und weil nicht mit Relaxation gerechnet wird, ist auch die erste Ableitung gleich Null. Somit bleibt übrig:

$$V = \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} R_i R_j + \frac{1}{6} \sum \frac{\partial^3 V}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k} R_i R_j R_k + \ldots$$

Hier wird jetzt nur harmonisch gerechnet und man erhält:

$$V = \frac{1}{2} \underline{R}^+ \underline{\underline{F}} \underline{R} \quad \text{mit} \quad F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j}$$

R wird substituiert und man erhält:

$$V = \frac{1}{2} \underline{X}^+ \underline{\underline{B}}^+ \underline{\underline{F}} \underline{\underline{B}} \underline{X} \quad \text{oder} \quad V = \frac{1}{2} \underline{q}^+ \underline{\underline{B}}^+ \underline{\underline{m}}^{-1/2} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{m}}^{-1/2} \underline{\underline{B}} \underline{q}$$

oder

$$V = \frac{1}{2} \underline{X}^+ \underline{\underline{F}}^X \underline{X} \quad (\underline{\underline{F}}^X = \underline{\underline{B}}^+ \underline{\underline{F}} \underline{\underline{B}}) \text{ oder } V = \frac{1}{2} \underline{q}^+ \underline{\underline{F}}^q \underline{q} .$$

Die Lagrange-Funktion und die Hamilton-Funktion sind dann jeweils:

In inneren Koordinaten:

$$L = \frac{1}{2} (\dot{\underline{R}}^+ \underline{\underline{G}}^{-1} \dot{\underline{R}} - \underline{R}^+ \underline{\underline{F}} \underline{R})$$

$$H = \frac{1}{2} (\underline{\Pi}^+ \underline{\underline{G}} \underline{\Pi} + \underline{R}^+ \underline{\underline{F}} \underline{R})$$

In kartesischen Koordinaten:

$$L = \frac{1}{2} (\dot{\underline{X}}^+ \underline{\underline{m}} \dot{\underline{X}} - \underline{X}^+ \underline{\underline{F}}^X \underline{X})$$

$$H = \frac{1}{2} (\underline{P}^+ \underline{\underline{m}}^{-1} \underline{P} + \underline{X}^+ \underline{\underline{F}}^X \underline{X})$$

In massengewichteten kartesischen Koordinaten:

$$L = \frac{1}{2} (\dot{\underline{q}}^+ \dot{\underline{q}} - \underline{q}^+ \underline{\underline{F}}^q \underline{q})$$

$$H = \frac{1}{2} (\underline{p}^+ \underline{p} + \underline{q}^+ \underline{\underline{F}}^q \underline{q})$$

Weil die Beschreibung in massengewichteten kartesischen Koordinaten sehr viel einfacher ist als in inneren oder in kartesischen Koordinaten, wird bei der weiteren Analyse nur mit ersteren gerechnet. Die Lagrange-Funktion lautet:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

$$\frac{d}{dt}\left(\underline{\dot{q}}\right) - \underline{\underline{F^q}}\,\underline{q} = \underline{\ddot{q}} - \underline{\underline{F^q}}\,\underline{q} = 0$$

Es liegt hier ein Gleichungssystem mit 3N Differentialgleichungen vor. Falls dieses gelöst werden kann, ist schon die Normalkoordinaten-Analyse durchgeführt - aber wie kann weiter verfahren werden?

Die einfache Form der kinetischen Energie soll beibehalten, jedoch die potentielle Energie auf eine quadratische Form gebracht werden; das heißt, die F^q-Matrix ist durch eine Diagonalmatrix zu ersetzen.

Formal wird das durch Einführung von Normalkoordinaten erreicht, wobei die Normalkoordinaten folgendermaßen definiert sind:

1. Sie sind linear unabhängige Kombinationen von massengewichteten kartesischen Koordinaten $\quad \underline{Q} = \underline{\underline{l}}\,\underline{q}$
   Deshalb müssen
2. die kinetische Energie $\quad 2T = \underline{\dot{Q}}^{+}\,\underline{Q}$
   und
3. die potentielle Energie quadratisch sein $\quad 2V = \underline{Q}^{+}\,\underline{\underline{\Lambda}}\,\underline{Q}.$

Die Lagrange-Gleichung lautet in Normalkoordinaten:

$$\underline{\ddot{Q}} - \underline{\underline{\Lambda}}\,\underline{Q} = 0$$

und sie ist in den einzelnen Koordinaten lösbar:

$$\ddot{Q}_k - \lambda_k Q_k = 0.$$

Die Lösungen (die sogenannten Normalschwingungen) haben die Form:

$$Q_k = A_k \cos\left(\sqrt{\lambda_k}\, t + \varphi_k\right) = A_k \cos\left(2\pi\nu_k t + \varphi_k\right)$$

mit

$$\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2.$$

Das heißt, die Lösung ist eine harmonische Schwingung mit Amplitude A_k, Frequenz ν_k und Phasenwinkel φ_k. Jede von den 3N-6 Normalkoordinaten schwingt unabhängig von den anderen.

Was wäre geschehen, wenn man die F^q-Matrix einfach diagonalisiert hätte?

Die Matrix ist quadratisch und symmetrisch und damit läßt sie sich diagonalisieren. Die resultierende Diagonalmatrix sei Λ^* und die zugehörigen orthonormalen Eigenvektoren seien l^*.

Die Lagrange-Funktion in massengewichteten kartesischen Koordinaten war ja

$$\ddot{\underline{q}} - \underline{\underline{F}}^q \underline{q} = 0.$$

Nach Multiplikation von links mit l^* erhält man

$$\underline{\underline{l}}^* \ddot{\underline{q}} - \underline{\underline{l}}^* \underline{\underline{F}}^q \underline{q} = \underline{\underline{l}}^* \underline{0} = \underline{0}$$

Einführung von $\underline{\underline{E}} = \underline{\underline{l}}^{*+} \underline{\underline{l}}^*$ ergibt:

$$\underline{\underline{l}}^* \ddot{\underline{q}} - \underline{\underline{l}}^* \underline{\underline{F}}^q \underline{\underline{l}}^{*+} \underline{\underline{l}}^* \underline{q} = \underline{0}$$

und damit

$$\underline{\underline{l}}^* \ddot{\underline{q}} - \underline{\underline{\Lambda}}^* \underline{\underline{l}}^* \underline{q} = \underline{0}$$

Daraus ist ersichtlich, daß die l^*-Vektoren einfach die oben postulierte lineare Transformationsmatrix $\underline{\underline{l}}$ für die Normalkoordinaten bilden, und man die Normalkoordinaten-Analyse durchführen kann ohne jede Kenntnis von Normalkoordinaten. Alles, was dazu notwendig ist, ist eine Molekülstruktur und Kraftkonstanten, auf innere Koordinaten bezogen. Führt man die Analyse in massengewichteten kartesischen Koordinaten durch, so erhält man die Transformationsmatrix nach der Diagonalisierung von F^q und kann jetzt auch in andere Koordinatensysteme übergehen, da die jeweiligen Transformationen schon definiert wurden.

Bekannt ist jetzt Q_k:

$$Q_k = A_k \cos (2\pi\nu_k t + \varphi_k)$$

$$\underline{q} = \underline{\underline{l}}^{+}\underline{Q} \longrightarrow \qquad q_k = \sum_j l_{jk} A_j \cos (2\pi\nu_j t + \varphi_j)$$

$$\underline{X} = \underline{\underline{m}}^{-1/2}\underline{\underline{l}}^{+}\underline{Q} \longrightarrow \qquad X_k = \sum_j m_k^{-1/2} l_{jk} A_j \cos (2\pi\nu_j t + \varphi_j)$$

Weil die kartesischen Koordinaten die eigentliche Raumbewegung beschreiben, zeigt die letzte Gleichung, daß bei einer Normalschwingung in der klassischen Beschreibung alle Atome mit gleicher Frequenz und Phase oszillieren.

Um einen Überblick über die verwendeten Koordinatentransformationen zu geben, sei auf das nachstehende Diagramm verwiesen, Abbildung 5, wobei

$$a \xrightarrow{T} b \quad \text{die Bedeutung} \quad \underline{a} = \underline{\underline{T}}\,\underline{b} \quad \text{hat.}$$

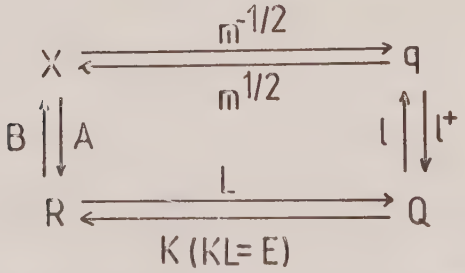


Abb. 5 Verschiebungskoordinatentransformationen

Wie das Diagramm verwendet werden kann, zeigt die Umschreibung von L mit l:

Erstens gilt: $\underline{R} = \underline{\underline{L}}\,\underline{Q}$

zweitens : $\underline{R} = \underline{\underline{B}}\,\underline{X} = \underline{\underline{B}}\,\underline{\underline{m}}^{-1/2}\,\underline{q} = \underline{\underline{B}}\,\underline{\underline{m}}^{-1/2}\,\underline{\underline{l}}^{+}\,\underline{Q}$

und damit : $\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{B}}\,\underline{\underline{m}}^{-1/2}\,\underline{\underline{l}}^{+}$

L kann für kleine Amplituden als die Ableitung der inneren Koordinaten nach Normalkoordinaten gesehen werden:

$$\underset{-}{R} = \underset{=}{L}\,\underset{-}{Q} \quad \text{mit} \quad L_{ik} = \frac{\partial R_i}{\partial Q_k} \quad \text{analog zu} \quad \underset{-}{q} = \underset{=}{l}^{+}\underset{-}{Q}$$

L ist die Transformationsmatrix, die F diagonalisiert, was leicht einzusehen ist:

$$\underset{=}{l}\,\underset{=}{F^q}\,\underset{=}{l}^{+} = \underset{=}{\Lambda}$$

$$\underset{=}{F^q} = \underset{=}{m}^{-1/2}\,\underset{=}{B}^{+}\,\underset{=}{F}\,\underset{=}{B}\,\underset{=}{m}^{-1/2} \longrightarrow \underset{=}{l}\,\underset{=}{m}^{-1/2}\,\underset{=}{B}^{+}\,\underset{=}{F}\,\underset{=}{B}\,\underset{=}{m}^{-1/2}\,\underset{=}{l}^{+} = \underset{=}{\Lambda} = \underset{=}{L}^{+}\,\underset{=}{F}\,\underset{=}{L}$$

Schon zu Anfang wurde G definiert:

$$\underset{=}{G} = \underset{=}{B}\,\underset{=}{m}^{-1/2}\,\underset{=}{m}^{-1/2}\,\underset{=}{B}^{+}$$

Verlängerung mit einer Einheitsmatrix $\underset{=}{E} = \underset{=}{l}^{+}\underset{=}{l}$ ergibt:

$$\underset{=}{G} = \underset{=}{B}\,\underset{=}{m}^{-1/2}\,\underset{=}{l}^{+}\,\underset{=}{l}\,\underset{=}{m}^{-1/2}\,\underset{=}{B}^{+} = \underset{=}{L}\,\underset{=}{L}^{+}$$

Es wurde bereits erwähnt, daß die Normalschwingungsfrequenzen (die ja die Normalkoordinaten-Analyse liefern soll) am einfachsten in einer Basis von massengewichteten Koordinaten berechnet werden; die Standardmethode jedoch - die sogenannte GF-Methode[4], die hier kurz erörtert sei, arbeitet mit inneren Koordinaten.

Bekannt ist, wie natürlich auch vorher, F und B bzw. G. Gesucht werden jetzt L und Λ aus den Gleichungssystemen:

$$\underset{=}{L}\,\underset{=}{L}^{+} = \underset{=}{G} \quad \text{und} \quad \underset{=}{L}^{+}\,\underset{=}{F}\,\underset{=}{L} = \underset{=}{\Lambda}.$$

Dieses Problem ist ein Standard-Eigenwertproblem und es wird folgendermaßen gelöst:

$\underline{\underline{L}}^{+}\ \underline{\underline{F}}\ \underline{\underline{L}} = \underline{\underline{\Lambda}}$ wird von links mit L multipliziert:

$$\underline{\underline{L}}\ \underline{\underline{L}}^{+}\ \underline{\underline{F}}\ \underline{\underline{L}} = \underline{\underline{L}}\ \underline{\underline{\Lambda}} = \underline{\underline{G}}\ \underline{\underline{F}}\ \underline{\underline{L}}$$

Diese Gleichung wird in 3N-6 Gleichungen aufgeteilt; eine für jede Spalte im Matrixprodukt:

$$\underline{\underline{G}}\ \underline{\underline{F}}\ \underline{L}_k = \underline{L}_k \underline{\Lambda}_k = \lambda_k \underline{L}_k$$

oder

$$(\underline{\underline{G}}\ \underline{\underline{F}} - \lambda_k \underline{\underline{E}})\ \underline{L}_k = \underline{0}$$

Diese Gleichung hat nur nicht-triviale Lösungen, wenn die Säkulardeterminante gleich Null ist. Deshalb kann man ein Gleichungssystem mit Grad 3N-6 in der Variablen λ_k aufstellen:

$$\left| \underline{\underline{G}}\ \underline{\underline{F}} - \lambda\, \underline{\underline{E}} \right| = 0$$

Eine eindeutige Lösung L_k erhält man dann, wenn für jedes λ_k die Spalten L_k gefunden sind, die die oben erwähnten Gleichungen erfüllen und normiert sind. Diese Methode ist jedoch nicht einfach, weil das Produkt GF nicht symmetrisch ist. Das Problem läßt sich dennoch bewältigen, indem man L auflöst:

$$\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{V}}\ \underline{\underline{W}}$$

wobei $\underline{\underline{W}}$ quadratisch und orthonormal sein muß. $\underline{\underline{V}}$ muß die Dimension von L haben:

$$\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{L}}\underline{\underline{L}}^{+} \longrightarrow \underline{\underline{G}} = \underline{\underline{V}}\underline{\underline{W}}\underline{\underline{W}}^{+}\underline{\underline{V}}^{+} = \underline{\underline{V}}\underline{\underline{V}}^{+}$$

$$\underline{\underline{L}}^{+}\underline{\underline{F}}\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{\Lambda}} \longrightarrow \underline{\underline{W}}^{+}\underline{\underline{V}}^{+}\underline{\underline{F}}\underline{\underline{V}}\underline{\underline{W}} = \underline{\underline{\Lambda}} = \underline{\underline{W}}^{+}\underline{\underline{F}}^{\nabla}\underline{\underline{W}} \quad (\text{mit } \underline{\underline{F}}^{\nabla} = \underline{\underline{V}}^{+}\underline{\underline{F}}\underline{\underline{V}})$$

$\underline{\underline{V}}$ ist nicht eindeutig gegeben und es lohnt sich, eine geeignete Form auszusuchen. Das Dreieck ist hier sehr günstig [5].
F^V ist symmetrisch und quadratisch und läßt sich mit Standardmethoden diagonalisieren. Die Eigenvektoren bilden W.

Im Prinzip ist das nicht sehr verschieden von der Aufstellung von F^q, wobei die Diagonalisierung l lieferte, womit auch L berechnet werden konnte. Wozu dann dieser extreme Aufwand?

Man kann zeigen, daß unter Berücksichtigung von Symmetrie die F- und G-Matrizen aufspalten und zwar in Blöcke, die der irreduziblen Darstellung der Punktgruppensymmetrie des Moleküls entsprechen. Gleichzeitig lassen sich Translation und Rotation wegschneiden - und oft bleiben nur ein- und zweidimensionale Blöcke übrig, wovon aus jedem die Eigenwerte nach der skizzierten Methode berechnet werden können - also oft auch von Hand. Erst die Erscheinung der Großrechenanlagen hat die <u>formal</u> einfachste auch zur <u>real</u> einfachsten Methode der Normalkoordinaten-Analyse gemacht.*

II.1.c. DIE B- UND G-MATRIZEN

In den vorangegangenen Ausführungen wurde gezeigt, wie die Normalkoordinaten und deren Frequenzen berechnet werden. Dabei spielen die B- bzw. die G-Matrizen eine sehr wichtige Rolle, weil sie bei den inneren Koordinaten einen Ausdruck für die kinetische Energie der Bewegungsform darstellen. Hier sei etwas ausführlicher darauf eingegangen, wie diese Matrizen berechnet werden und welche Bedeutung sie haben.

Zuerst wird die Frage am Beispiel der rectilinearen Koordinaten behandelt; sodann soll versucht werden, die Begriffe auf die kurvilinearen Koordinaten zu erweitern.

---

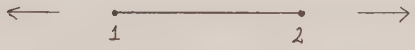
* Ein Teil dieses Abschnitts wird (in ungarischer Übersetzung) in Kemiai Közlemenyeh erscheinen.

Im Prinzip ist B sehr einfach zu berechnen:

$$\underline{R} = \underline{\underline{B}}\,\underline{X} \qquad B_{ia} = \frac{\partial R_i}{\partial X_a}$$

wobei i der Nummer der inneren Koordinaten entspricht (normalerweise zwischen 1 und 3N-6). a läuft bis 3N.

Hier sei die innere Koordinate R_i : r_{12} -streck behandelt:



$$r_{12} = \{ (\xi_1 - \xi_2)^2 + (\eta_1 - \eta_2)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2 \}^{1/2}$$

$$R_i = \Delta r_{12} = \frac{\partial r}{\partial \xi_1}\Delta\xi_1 + \frac{\partial r}{\partial \eta_1}\Delta\eta_1 + \frac{\partial r}{\partial \zeta_1}\Delta\zeta_1 + \frac{\partial r}{\partial \xi_2}\Delta\xi_2 + \frac{\partial r}{\partial \eta_2}\Delta\eta_2 + \frac{\partial r}{\partial \zeta_2}\Delta\zeta_2$$

Es ist wohl klar, daß $\Delta\xi, \Delta\eta$ usw. den kartesischen Verschiebungskoordinaten X_1, X_2 usw. entsprechen , d.h. daß R_i als Linearkombination von den X_a's geschrieben wurde. Daraus ist zu entnehmen, daß die Differentialquotienten die B_{ia}-Elemente sind. Sie sind also wie folgt zu berechnen:

$$\frac{\partial r}{\partial \xi_1} = \frac{2\xi_1 - 2\xi_2}{2r} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{r} = \cos\theta_x$$

wobei θ_x den Winkel zwischen r_{12} und X beschreibt.

Analog gilt dann

$$\frac{\partial r}{\partial \xi_2} = -\frac{\xi_1 - \xi_2}{r} = -\cos\theta_x$$

Dementsprechend erhält man auch die η und ζ-Derivate.

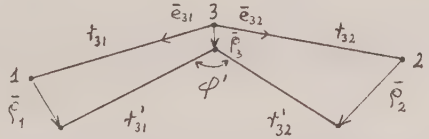
Hieraus ist ersichtlich, daß Elemente verschieden von 0 nur bei den beteiligten Atomen auftreten können.

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7			X_{3N}
	ξ_1	η_1	ζ_1	ξ_2	η_2	ζ_2	ξ_3			ζ_N
$\Delta r_{12}=R_i$	+	+	+	-	-	-	0	0	0	0

Diese Differentiation ist noch bei Streckkoordinaten, auch von Hand, durchführbar, aber bei Winkeländerungen oder Torsionen, an denen mehrere Atome beteiligt sind und die Differentiation entsprechend schwieriger ist, wird dieses Verfahren äußerst mühsam. Jedoch kann mit Hilfe eines Computers dieses Verfahren angewandt werden, siehe Gwinn [6], wobei die Differentialquotienten durch Bildung von Differenzquotienten berechnet wurden.

Eine andere, vielleicht elegantere Methode wurde von Wilson [7] vorgeschlagen: Alle Atome bleiben in ihrer Gleichgewichtslage außer denjenigen Atomen, die in die Definition der inneren Koordinate eingehen. Eine einheitliche Verschiebung in die Richtung, welche die Änderung des Parameters maximal macht, liefert die B-Matrixelemente.

Diese Methode sei hier für die "Innere Koordinaten-Winkeländerung" angewandt.



Es interssiert eine Winkeländerung $\Delta\varphi = \varphi' - \varphi$

Wie ist diese zu berechnen?

Es ist bekannt, daß $\bar{e}_{31} \cdot \bar{e}_{32} = \cos\varphi$ und Differentiation ergibt:

$$\Delta(\cos\varphi) = -\sin\varphi\Delta\varphi = \bar{e}_{31}\Delta\bar{e}_{32} + \Delta\bar{e}_{31} \cdot \bar{e}_{32}$$

oder

$$\Delta\varphi = -\frac{\bar{e}_{31} \cdot \Delta\bar{e}_{32} + \bar{e}_{32} \cdot \Delta\bar{e}_{31}}{\sin\varphi}$$

Nun muß $\bar{e}_{3a}$ (a=1,2) differenziert werden, wobei

$$\bar{e}_{3a} = \frac{\bar{r}_{3a}}{r_{3a}}$$

$$\bar{e}_{3a} = \frac{r_{3a} \cdot \Delta\bar{r}_{3a} - \bar{r}_{3a} \cdot \Delta r_{3a}}{r_{3a}^2}$$

benutzt wird. $\Delta\bar{r}_{3a}$ ist einfach $\bar{r}'_{3a}-\bar{r}_{3a}$, wobei das hochgesetzte Komma den Vektor nach der Winkeländerung bezeichnet, d.h.

$$\bar{r}'_{3a} = \bar{r}_{3a} + \bar{\varrho}_a - \bar{\varrho}_3$$

oder

$$\Delta\bar{r}_{3a} = \bar{\varrho}_a - \bar{\varrho}_3$$

wobei die $\bar{\varrho}$ der Verschiebung der einzelnen Atome bei der Bewegung entsprechen.

Den Betrag Δr_{3a} erhält man aus dem Ausdruck für $\bar{r}'_{3a}$ nach Quadrierung und Wurzelziehen:

$$(r'_{3a})^2 = (r_{3a})^2 + 2\bar{r}_{3a}\,(\bar{\varrho}_a-\bar{\varrho}_3) + \left\{ (\bar{\varrho}_a-\bar{\varrho}_3)^2 \right\} \text{ klein.}$$

Bevor die Wurzel gezogen wird, schreibt man das Quadrat wie folgt:

$$(r'_{3a})^2 = (r_{3a})^2 \left(1 + \frac{2\bar{r}_{3a}}{(r_{3a})^2}\,(\bar{\varrho}_a-\bar{\varrho}_3)\right)$$

$$r'_{3a} = r_{3a} \left(1 + \frac{\bar{r}_{3a}}{(r_{3a})^2}\,(\bar{\varrho}_a-\bar{\varrho}_3)\right)$$

$$\Delta r_{3a} = r'_{3a} - r_{3a} = \frac{\bar{r}_{3a}}{r_{3a}}\,(\bar{\varrho}_a-\bar{\varrho}_3) = \bar{e}_{3a}\,(\bar{\varrho}_a-\bar{\varrho}_3)$$

Endlich erhält man für $\Delta\bar{e}_{3a}$:

$$\Delta\bar{e}_{3a} = \frac{r_{3a}(\bar{\varrho}_a-\bar{\varrho}_3) - \bar{r}_{3a} \cdot \bar{e}_{3a}\cdot(\bar{\varrho}_a-\bar{\varrho}_3)}{(r_{3a})^2}$$

und schließlich für $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{\bar{e}_{31}\cdot\dfrac{r_{32}(\bar{\rho}_2-\bar{\rho}_3)-\bar{r}_{32}\cdot\bar{e}_{32}\cdot(\bar{\rho}_2-\bar{\rho}_3)}{r_{32}^2}+\bar{e}_{32}\cdot\dfrac{r_{31}(\bar{\rho}_1-\bar{\rho}_3)-\bar{r}_{31}\cdot\bar{e}_{31}\cdot(\bar{\rho}_1-\bar{\rho}_3)}{r_{31}^2}}{\sin\varphi}$$

$$= -\frac{\bar{e}_{32}r_{31}-\bar{e}_{32}\cdot\bar{r}_{31}\cdot\bar{e}_{31}}{r_{31}^2\sin\varphi}\bar{\rho}_1-\frac{\bar{e}_{31}r_{32}-\bar{e}_{31}\bar{r}_{32}\cdot\bar{e}_{32}}{r_{32}^2\sin\varphi}\bar{\rho}_2+\left\{\frac{\bar{e}_{31}r_{32}-\bar{e}_{31}\cdot\bar{r}_{32}\cdot\bar{e}_{32}}{r_{32}^2\sin\varphi}+\frac{\bar{e}_{32}r_{31}-\bar{e}_{32}\bar{r}_{31}\cdot\bar{e}_{31}}{r_{31}^2\sin\varphi}\right\}\bar{\rho}_3$$

$$= \frac{\{\bar{e}_{31}\cos\varphi-\bar{e}_{32}\}\bar{\rho}_1}{r_{31}\sin\varphi}+\frac{\{\bar{e}_{32}\cos\varphi-\bar{e}_{31}\}\cdot\bar{\rho}_2}{r_{32}\sin\varphi}+\frac{(r_{31}-r_{32}\cos\varphi)\bar{e}_{31}+(r_{32}-r_{31}\cos\varphi)\bar{e}_{32}}{r_{31}\,r_{32}\sin\varphi}\cdot\bar{\rho}_3$$

Was dieser Ausdruck aussagt, wird erst richtig klar, wenn man bedenkt, daß $R_i = \sum_a B_{ia} X_a$ und die ρ-Vektoren einfach die kartesischen Verschiebungen sind, d.h. Elemente der X-Matrix, für jedes Atom als dreidimensionalen Vektor zusammengefaßt als sogenannte s-Vektoren. Damit erhält man für R_i:

$$R_i = \sum_a \bar{s}_{ia}\cdot\bar{\rho}_a$$

wobei a jetzt die Atomnummern indiziert.

Es wurden also jetzt die s-Vektoren (oder die B-Matrixelemente) der inneren Koordinaten-Winkeländerung berechnet.

Ähnlich kann man bei den out-of-plane - Schwingungen und Torsionen die s-Vektoren berechnen.

Die Formeln sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Hier ist bei der Torsion berücksichtigt, daß verschiedene Gruppen gegeneinander tordieren können.

Nun sind die B-Matrixelemente berechenbar und die G-Elemente erhält man aus:

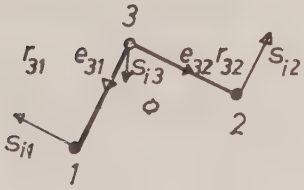
$$G_{ij} = \sum_a^{3N}\frac{1}{m_a}B_{ia}B_{ja} = \sum_a^{N}\mu_a\,\bar{s}_{ia}\cdot\bar{s}_{ja} \quad \text{mit } \mu_a = \frac{1}{m_a}$$

Die praktische Anwendung dieser Rechnungen wird in den Tabellen 2, 3 und 4 gezeigt anhand eines YCX_2-Moleküls - einem sogenannten Mercedes-Stern - z.B. Thiophosgen u.s.w.

Tabelle 1: Die Definition von s-Vektoren

$\bar{s}_{i1} = \bar{e}_{21}$ $\quad C = \cos\varphi$

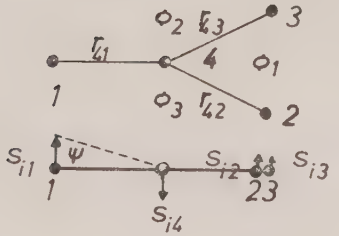
$\bar{s}_{i2} = \bar{e}_{12} = -\bar{e}_{21}$ $\quad S = \sin\varphi$



$$\bar{s}_{i1} = \frac{C\bar{e}_{31} - \bar{e}_{32}}{r_{31} S}$$

$$\bar{s}_{i2} = \frac{C\bar{e}_{32} - \bar{e}_{31}}{r_{32} S}$$

$$\bar{s}_{i3} = \frac{(r_{31} - C r_{32})\bar{e}_{31} + (r_{32} - C r_{31})\bar{e}_{32}}{r_{31} r_{32} S}$$

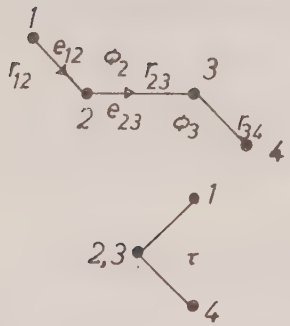


$\bar{s}_{i1} = 1 / \bar{r}_{41}$

$\bar{s}_{i2} = S_2 / (\bar{r}_{42} S_1)$

$\bar{s}_{i3} = S_3 / (\bar{r}_{43} S_1)$

$\bar{s}_{i4} = -1/\bar{r}_{41} - S_2/(\bar{r}_{42} S_1) - S_3/(\bar{r}_{43} S_1)$

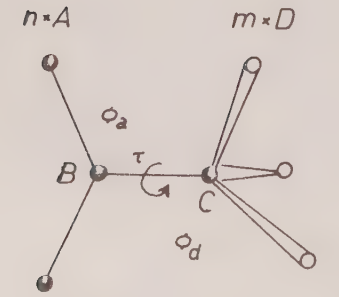


$$\bar{s}_{i1} = -\bar{e}_{12} \times \bar{e}_{23} / (r_{12} S_2^2)$$

$$\bar{s}_{i2} = \frac{r_{23} - C_2 r_{12}}{r_{23} r_{12} S_2} \cdot \frac{\bar{e}_{12} \times \bar{e}_{23}}{S_2} - \frac{C_3}{r_{23} S_3} \cdot \frac{\bar{e}_{43} \times \bar{e}_{32}}{S_3}$$

$$\bar{s}_{i3} = \frac{r_{23} - C_3 r_{34}}{r_{23} r_{34} S_3} \cdot \frac{\bar{e}_{43} \times \bar{e}_{32}}{S_3} - \frac{C_2}{r_{23} S_2} \cdot \frac{\bar{e}_{12} \times \bar{e}_{23}}{S_2}$$

$$\bar{s}_{i4} = -\bar{e}_{43} \times \bar{e}_{32} / (r_{34} S_3^2)$$



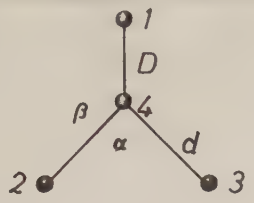
$$\bar{s}_{ia} = -\bar{e}_{ab} \times \bar{e}_{bc} / (n\, r_{ab} S_a^2)$$

$$\bar{s}_{id} = -\bar{e}_{dc} \times \bar{e}_{cb} / (m\, r_{cd} S_d^2)$$

$$\bar{s}_{ib} = \frac{1}{n} \sum_{n} \frac{r_{bc} - C_a r_{ab}}{r_{ab} r_{bc} S_a^2} \cdot \bar{e}_{ab} \times \bar{e}_{bc} + \frac{1}{m} \sum_{m} \frac{C_d}{r_{bc} S_d^2} \cdot \bar{e}_{dc} \times \bar{e}_{cb}$$

$$\bar{s}_{ic} = \frac{1}{m} \sum_{m} \frac{r_{cd} - C_d r_{bc}}{r_{cd} r_{bc} S_d^2} \cdot \bar{e}_{dc} \times \bar{e}_{cb} + \frac{1}{n} \sum_{n} \frac{C_a}{r_{bc} S_a^2} \cdot \bar{e}_{ab} \times \bar{e}_{bc}$$

Tabelle 2 Innere Koordinaten und s-Vektoren für XYZ_2



$R_1 = \Delta D$ $\quad R_2 = \Delta d_1$ $\quad R_3 = \Delta d_2$

$R_4 = \Delta \beta_1$ $\quad R_5 = \Delta \beta_2$ $\quad R_6 = oop$

$R_R = \Delta \alpha$

$\bar{s}_{11} = \bar{e}_{41}$ $\quad \bar{s}_{12} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{13} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{14} = -\bar{e}_{41}$

$\bar{s}_{21} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{22} = \bar{e}_{42}$ $\quad \bar{s}_{23} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{24} = -\bar{e}_{42}$

$\bar{s}_{31} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{32} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{33} = \bar{e}_{43}$ $\quad \bar{s}_{34} = -\bar{e}_{43}$

$\bar{s}_{41} = \frac{C\bar{e}_{41} - \bar{e}_{42}}{DS}$ $\quad \bar{s}_{42} = \frac{C\bar{e}_{42} - \bar{e}_{41}}{dS}$ $\quad \bar{s}_{43} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{44} = \frac{(D - Cd)\bar{e}_{41} + (d - CD)\bar{e}_{42}}{dDS}$

$\bar{s}_{51} = \frac{C\bar{e}_{41} - \bar{e}_{43}}{DS}$ $\quad \bar{s}_{52} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{53} = \frac{C\bar{e}_{43} - \bar{e}_{41}}{dS}$ $\quad \bar{s}_{54} = \frac{(D - Cd)\bar{e}_{41} + (d - CD)\bar{e}_{43}}{dDS}$

$\bar{s}_{61} = \frac{1}{D}\,\bar{e}_{\cdot}$ $\quad \bar{s}_{62} = \frac{S}{dS\alpha}\bar{e}_{\cdot}$ $\quad \bar{s}_{63} = \frac{S}{dS\alpha}\,\bar{e}_{\cdot}$ $\quad \bar{s}_{64} = \left(\frac{1}{D} - \frac{2S}{dS\alpha}\right)\bar{e}_{\cdot}$

$\bar{s}_{R1} = \bar{0}$ $\quad \bar{s}_{R2} = \frac{c\alpha\,\bar{e}_{42} - \bar{e}_{43}}{dS\alpha}$ $\quad \bar{s}_{R3} = \frac{c\alpha\,\bar{e}_{43} - \bar{e}_{42}}{dS\alpha}$ $\quad \bar{s}_{R4} = \frac{(1 - c\alpha)(\bar{e}_{42} + \bar{e}_{43})}{dS\alpha}$

•	e_{41}	e_{42}	e_{43}	$e_{\cdot}$
e_{41}	1	C	C	0
e_{42}	C	1	$c\alpha$	0
e_{43}	C	$c\alpha$	1	0
$e_{\cdot}$	0	0	0	1

$S = \sin\beta$

$C = \cos\beta$

$s\alpha = \sin\alpha = -2SC$

$c\alpha = \cos\alpha = C^2 - S^2$

	s_{11}	s_{14}	s_{22}	s_{24}	s_{33}	s_{34}	s_{41}	s_{42}	s_{44}	s_{51}	s_{53}	s_{54}
s_{11}	1	-1	c	-c	c	-c	0	-s/d	s/d	0	-s/d	s/d
s_{14}		1	-c	c	-c	c	0	s/d	-s/d	0	s/d	-s/d
s_{22}			1	-1	c^2-s^2	s^2-c^2	-s/D	0	s/D	s/D	-2cs/d	2cs/d-s/D
s_{24}				1	s^2-c^2	c^2-s^2	s/D	0	-s/D	-s/D	2cs/d	s/D-2cs/d
s_{33}					1	-1	s/D	-2cs/d	2cs/d-s/D	-s/D	0	s/D
s_{34}						1	-s/D	2cs/d	s/D-2cs/d	s/D	0	-s/D
s_{41}							D^{-2}	-c/dD	$c/dD-D^{-2}$	$-D^{-2}$	c/dD	$D^{-2}-c/dD$
s_{42}								d^{-2}	$c/dD-d^{-2}$	c/dD	$(s^2-c^2)/d^2$	$(c^2-s^2)/d^2-c/dD$
s_{44}									$d^{-2}+D^{-2}-2c/dD$	$D^{-2}-c/dD$	$(c^2-s^2)/d^2-c/dD$	$2c/dD-D^{-2}-(c^2-s^2)/d^2$
s_{51}										D^{-2}	-c/dD	$c/dD-D^{-2}$
s_{53}											d^{-2}	$c/dD-d^{-2}$
s_{54}												$d^{-2}+D^{-2}-2c/dD$

	s_{61}	s_{62}	s_{63}	s_{64}
s_{61}	D^{-2}	-1/2dDc	-1/2dDc	$1/dDc-D^{-2}$
s_{62}		$1/4d^2c^2$	$1/4d^2c^2$	$1/2dDc-1/2d^2c^2$
s_{63}			$1/4d^2c^2$	$D^{-2}-2/dDc+d^{-2}c^{-2}$
s_{64}				$D^{-2}-2/dDc+d^{-2}c^{-2}$

c = cos

s = sin

d = r_{42} = r_{43}

D = r_{41}

Tabelle 3

$s_{ij} \cdot s_{kl}$ - Tabelle für XYZ_2

Tab. 4 G-MATRIX ELEMENTE für XYZ_2

$$G_{ij} = \sum_k \mu_k \cdot s_{ik} \cdot s_{kj}$$

$$G_{11} = \mu_1 + \mu_4$$
$$G_{12} = c\mu_4$$
$$G_{13} = c\mu_4$$
$$G_{14} = -s\mu_4/d$$
$$G_{15} = -s\mu_4/d$$
$$G_{16} = 0$$

$$G_{22} = \mu_2 + \mu_4$$
$$G_{23} = (c^2-s^2)\mu_4$$
$$G_{24} = -s\mu_4/D$$
$$G_{25} = s\mu_4(D^{-1}-2c/d)$$
$$G_{26} = 0$$

$$G_{33} = \mu_3 + \mu_4$$
$$G_{34} = s\mu_4(D^{-1}-2c/d)$$
$$G_{35} = -s\mu_4/D$$
$$G_{36} = 0$$

$$G_{44} = D^{-2}(\mu_1+\mu_4)+d^{-2}(\mu_2+\mu_4)-2c\mu_4/dD$$
$$G_{45} = 2c\mu_4/dD-D^{-2}(\mu_1+\mu_4)-d^{-2}(c^2-s^2)$$
$$G_{46} = 0$$

$$G_{55} = D^{-2}(\mu_1+\mu_4)+d^{-2}(\mu_3+\mu_4)-2c\mu_4/dD$$
$$G_{56} = 0$$

$$G_{66} = D^{-2}(\mu_1+\mu_4)+\mu_2/(2d^2c^2)+2\mu_4(1/(2d^2c^2)-1/(dDc))$$

Während der Beschäftigung mit der B-Matrix sollte die Gelegenheit genutzt werden um auf die Wahl von Koordinaten einzugehen, die es erlauben, die Wechselwirkungen mit der Gesamttranslation und -rotation zu vernachlässigen.

Es sei noch einmal verwiesen auf die Definitionsgleichung der inneren Koordinaten:

$$\underline{R} = \underline{\underline{B}}\ \underline{X}$$

Für ein nicht-lineares Molekül benötigt man 3N-6 Koordinaten für die Beschreibung der relativen Lage der Atome; also die totale Zahl der Verschiebungskoordinaten außer 3, die den O-Punkt des Systems festlegen, und 3, die die Gesamtrotation beschreiben. B ist dann (von möglichen Redundanzen abgesehen) eine $3N \times (3N-6)$ Matrix und besitzt keine inverse Matrix.

Wird jetzt B mit 6 weiteren Zeilen (B_o) erweitert, wobei eine quadratische Matrix entsteht, so kann dadurch auch eine Spaltmatrix R_o definiert werden:

$$\left\{\begin{array}{c}\underline{R}\\ \hline \underline{R}_o\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c}\underline{\underline{B}}\\ \hline \underline{\underline{B}}_o\end{array}\right\} \left\{\underline{X}\right\}$$

Der obere Teil ist wieder $\underline{R} = \underline{\underline{B}}\ \underline{X}$, der untere Teil analog dazu $\underline{R}_o = \underline{\underline{B}}_o\ \underline{X}$. Man nennt R_o die externen Koordinaten, weil sie - wie gleich ersichtlich - die Gesamtrotation und -translation beschreiben.

Die Inverse dieser erweiterten $\tilde{B}$-Matrix sei mit $\tilde{A}$ bezeichnet, die oft als "durch Invertierung von B unter Berücksichtigung der Eckart-Bedingungen errungen" beschrieben wird. Mit deren Hilfe kann man die kartesischen Koordinaten bezüglich der inneren und externen Koordinaten berechnen:

$$\left\{\underline{X}\right\} = \left\{\underline{\underline{A}} \;\middle|\; \underline{\underline{A}}_o\right\} \left\{\begin{array}{c}\underline{R}\\ \hline \underline{R}_o\end{array}\right\}$$

Die A-Matrix wurde schon bei der Aufstellung der Gleichungen für die kinetische Energie benutzt (damals jedoch nur auf die inneren Koordinaten bezogen)

$$2T = \dot{\underline{R}}^{+}\underline{\underline{A}}^{+}\underline{\underline{m}}^{1/2}\underline{\underline{m}}^{1/2}\underline{\underline{A}}\dot{\underline{R}} \qquad (\underline{\underline{B}}\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{E}})$$

Wiederholung mit den erweiterten $\tilde{R}$- und $\tilde{A}$-Matrizen ergibt:

$$2T = \left\{ \dot{\underline{R}}^{+} \;\middle|\; \dot{\underline{R}}_{o}^{+} \right\} \left\{ \begin{array}{c} \underline{\underline{A}}^{+} \\ \hline \underline{\underline{A}}_{o}^{+} \end{array} \right\} \left\{ \underline{\underline{m}} \right\} \left\{ \underline{\underline{A}} \;\middle|\; \underline{\underline{A}}_{o} \right\} \left\{ \begin{array}{c} \dot{\underline{R}} \\ \hline \dot{\underline{R}}_{o} \end{array} \right\}$$

Durchmultiplikation ergibt:

$$2T = \dot{\underline{R}}^{+}\underline{\underline{A}}^{+}\underline{\underline{m}}\underline{\underline{A}}\dot{\underline{R}} + \dot{\underline{R}}^{+}\underline{\underline{A}}^{+}\underline{\underline{m}}\underline{\underline{A}}_{o}\dot{\underline{R}}_{o} + \dot{\underline{R}}_{o}^{+}\underline{\underline{A}}_{o}^{+}\underline{\underline{m}}\underline{\underline{A}}\dot{\underline{R}} + \dot{\underline{R}}_{o}^{+}\underline{\underline{A}}_{o}^{+}\underline{\underline{m}}\underline{\underline{A}}_{o}\dot{\underline{R}}_{o}$$

Das erste Glied ist identisch mit dem soeben erwähnten Ausdruck für die kinetische Energie in inneren Koordinaten und es erhebt sich die Frage, ob die anderen drei eliminiert werden können.

Das letzte Glied hängt nur von externen Koordinaten ab und kann deshalb außer Acht gelassen werden. Die mittleren zwei Glieder aber sind Wechselwirkungen zwischen inneren und externen Koordinaten; können diese ebenfalls vernachlässigt werden?

Nimmt man an, daß dies möglich wäre, so ist zu untersuchen, unter welchen Bedingungen:

$$\underline{\underline{A}}^{+}\underline{\underline{m}}\underline{\underline{A}}_{o} \quad \text{(und das Äquivalente } \underline{\underline{A}}_{o}^{+}\underline{\underline{m}}\underline{\underline{A}} \text{)} = 0.$$

Nun greift man auf Eckart [7] zurück, der gezeigt hat, daß diese Gleichung am besten erfüllt ist unter Berücksichtigung folgender Bedingungen:

$$\sum_{a} m_a r_a^g \quad (g = x, y, z) = 0$$

und damit auch

$$\sum_{a} m_a \dot{r}_a^g = 0$$

Das Bezugssystem muß das Schwerpunktsystem sein und bleiben.

Dadurch wird die Translation abseparierbar, und:

$$\sum_a m_a \bar{a}_a \times \bar{r}_a = \bar{0} \quad \text{und damit} \quad \sum_a m_a \bar{a}_a \times \dot{\bar{r}}_a = \bar{0}$$

wobei $\bar{a}_a$ Gleichgewichts- und $\bar{r}_a$ momentane Ortsvektoren bedeuten. Diese Gleichungen bewirken, daß die Kopplung der Schwingungen mit der Rotation minimal ist. (Für infinitesimale Auslenkungen bedeutet das gleich 0).

Die letzte Gleichung hat eine deutliche Ähnlichkeit mit den respektiven Drehimpulsen ($\sum_a m_a \bar{r}_a \times \dot{\bar{r}}_a$) und diese Eckart-Bedingungen sagen dann aus, daß der Beitrag der Schwingungen zum Drehimpuls annähernd 0 sein und bleiben muß. Wenn die B-Matrixelemente, so wie oben skizziert, berechnet werden und das Molekül im Schwerpunktsystem beschrieben wird, sind diese Bedingungen schon erfüllt und man braucht sie daher nicht extra berechnen.

Bei der Diagonalisierung von F^q wird ja die orthonormale l-Matrix erhalten, die auch den Eigenvektor der Translation und Rotation (l_{tr}) beinhaltet.

Die Normalkoordinaten können dann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\underline{Q} = \underline{\underline{l}}\, \underline{\underline{m}}^{1/2}\, \underline{X}$$

und diese sind für Translation und Rotation gleich 0:

$$\underline{\underline{l}}_{tr}\, \underline{\underline{m}}^{1/2}\, \underline{X} = 0$$

und man kann zeigen, daß diese 6 Gleichungen identisch mit den Eckart-Bedingungen sind [8].

Bevor zu den kurvilinearen Koordinaten übergegangen wird, seien noch kurz die erweiterten $\tilde{A}$- und $\tilde{B}$-Matrizen besprochen:

$\tilde{A}$ ist die Inverse von $\tilde{B}$; es gilt daher:

$$\underset{\sim}{\underset{=}{A}}\,\underset{\sim}{\underset{=}{B}} = \underset{=}{E} \quad \text{und} \quad \underset{\sim}{\underset{=}{B}}\,\underset{\sim}{\underset{=}{A}} = \underset{=}{E}$$

oder

$$\left\{\underset{=}{A} \;\middle|\; \underset{=o}{A}\right\}\left\{\frac{\underset{=}{B}}{\underset{=o}{B}}\right\} = \underset{=}{A}\,\underset{=}{B} + \underset{=o}{A}\,\underset{=o}{B} = \underset{=}{E}$$

was nicht sehr hilfreich ist. Besser ist dagegen

$$\left\{\frac{\underset{=}{B}}{\underset{=o}{B}}\right\}\left\{A \;\middle|\; \underset{=o}{A}\right\} = \left\{\begin{array}{c|c} \underset{=}{B}\underset{=}{A} & \underset{=}{B}\underset{=o}{A} \\ \hline \underset{=o}{B}\underset{=}{A} & \underset{=o}{B}\underset{=o}{A} \end{array}\right\} = \underset{=}{E}$$

und damit

$$\underset{=}{B}\underset{=}{A} = \underset{=}{E} \quad \text{(A ist die Rechtsinverse von B)}$$

$$\underset{=o}{B}\underset{=o}{A} = \underset{=}{E}$$

$$\underset{=}{B}\underset{=o}{A} = \underset{=}{0}$$

$$\underset{=o}{B}\underset{=}{A} = \underset{=}{0}$$

was bei der Aufstellung der kinetischen Energie in inneren Koordinaten benutzt wurde.

Hier sollen die kurvilinearen Koordinaten etwas näher beschrieben werden. Schon zu Anfang wurden R und $\mathcal{Я}$ definiert:

$$R_i = \sum_a \frac{\partial R_i}{\partial X_a} X_a = \sum_a B_{ia} X_a$$

$$\mathcal{Я}_i = \sum_a \frac{\partial \mathcal{Я}_i}{\partial X_a} X_a + \frac{1}{2}\sum_{a,b} \frac{\partial^2 \mathcal{Я}_i}{\partial X_a \partial X_b} X_a X_b + \frac{1}{6}\sum_{a,b,c} \frac{\partial^3 \mathcal{Я}_i}{\partial X_a \partial X_b \partial X_c} X_a X_b X_c$$

$$= \sum_a B'_{ia} X_a + \frac{1}{2}\sum_{a,b} B''_{iab} X_a X_b + \frac{1}{6}\sum_{a,b,c} B'''_{iabc} X_a X_b X_c + \cdots$$

Die Koordinaten R sind rectilineare, was bedeutet, daß bei der Änderung von R_i (wobei alle R_j festgehalten werden) jedes Atom, das an der Bewegung beteiligt ist, nach einer Geraden von der Gleichgewichtslage aus bewegt wird.

Die inneren Bewegungsformen wurden bereits mit Valenz-streck, Winkeländerung, Torsion usw. benannt; es dürfte aber klar sein,

daß bei einer Winkeländerung von endlicher Größe etwas Streck beigemischt wird.

Die Koordinaten $\mathcal{R}_i$ sind kurvilinear. Das bedeutet, daß bei der Variation von $\mathcal{R}_i$ (wobei alle $\mathcal{R}_j$ festgehalten werden) jedes (beteiligte) Atom bei der Bewegung eine krummlinige Kurve beschreiben wird.

Die Bindungslänge bleibt bei der Winkeländerung konstant.

Die Transformation zwischen R und $\mathcal{R}$ läßt sich am einfachsten unter Benutzung von den A-Matrizen berechnen:

$$X_a = \sum_j A_{ja} R_j$$

$$\mathcal{R}_i = \sum_{aj} B'_{ia} A_{ja} R_j + \sum_{abjk} B''_{iab} A_{ja} A_{kb} R_j R_k + \sum_{abcjkl} B'''_{iabc} A_{ja} A_{kb} A_{lc} R_j R_k R_l$$

Bei infinitesimalen Schwingungen können B" und B''' vernachlässigt werden und man gewinnt, weil B'_{ia} einer normalen B-Matrix entspricht, und weil BA=E, die Aussage, daß in dieser Näherung R gleich $\mathcal{R}$ ist.

Wozu dann diese zusätzliche Arbeit, die fast nur Schwierigkeiten bereitet? (Zum Beispiel ist die G-Matrix bei den $\mathcal{R}$-Koordinaten nicht mehr konstant, nur von der Struktur und den Atommassen abhängig, sondern die einzelnen G-Elemente sind Funktionen der Koordinaten; und die harmonischen Kraftkonstanten werden in jedem Fall nur von den linearen Gliedern beeinflußt.)

Verläßt man jedoch die harmonische Näherung, um Aussagen über Anharmonizitäten (meistens aus Rotations-/Schwingungs-Parametern) zu gewinnen, muß sicher sein, daß die Bewegungsformen rein geometrisch und nicht (durch die A-Matrix) von Isotopenmassen beeinflußt sind. Und weil die Atome bei den Schwingungen scheinbar fast immer in Bögen bewegt werden, müßte man bei den R-Koordinaten Anharmonizität postulieren, auch wenn das quadratische Potential in $\mathcal{R}$-Koordinaten völlig ausreicht, um die Bewegung zu beschreiben.

Das anharmonische Kraftfeld wird damit oft einfacher mit $\mathcal{R}$ als mit R beschrieben.

In dem nächsten Abschnitt über die potentielle Energie wird noch einmal auf dieses Problem zurückgegriffen werden.

II.1.d. DIE F-MATRIX

Die vorhergehenden Ausführungen haben gezeigt, daß die G- (bzw. die B-) Matrix eine Aussage über die kinetische Energie der Schwingungen beinhaltet. Nicht behandelt wurde die Frage nach der potentiellen Energie. Wie wird bei der hier in Rede stehenden Näherung die F-Matrix gebildet?

Bei der Durchführung der Normalkoordinaten-Analyse werden Schwingungsfrequenzen gemessen und daran werden Kraftkonstanten angepaßt. Man nennt dies das inverse Eigenwertproblem; es wird später noch behandelt werden.

Hier geht es zunächst um die Form von F.

Als erstes sei hier das sehr wichtige allgemeine Kraftfeld (GHFF = General Harmonic Force Field), auf innere Koordinaten bezogen, genannt. Es besagt, daß alle Kräfte in den Bindungsparametern (Bindungen, Bindungswinkel usw.) enthalten und daß

Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Koordinaten möglich sind. Häufig erhält man aber nur ganz wenige Informationen zur Bestimmung des Kraftfeldes. Man hat deshalb eine drastische Reduzierung in der Zahl der Variablen durchgeführt, indem man das Valenzkraftfeld einführte (VFF), wo alle Wechselwirkungskonstanten (bezüglich der inneren Koordinaten) vernachlässigt werden. Dieses Valenzkraftfeld wird normalerweise die gemessenen Frequenzen nur grob wiedergeben. Zu dieser Klasse gehört auch ein Kraftfeld, wo nur Wechselwirkungskonstanten für äquivalente Koordinaten mit verwendet werden.

Tabelle 5

Ein Vergleich von verschiedenen Kraftfeldern anhand von $O{=}C\begin{smallmatrix}F\\F\end{smallmatrix}$ +)

	VFF	VFF	MVFF	GHFF		UBFF
C=O	14.810	14.818	13.818	14.879	k_o	13.06
C-F	6.934	6.734	7.648	6.770	k_F	4.78
FCO	2.229	2.715	2.760	2.707	H_{FF}	0.27
oop	0.745	0.745	0.745	0.744	oop	0.745
CF/CF		0.867	1.781	0.924	F_{FF}	1.44
FCO/FCO		1.548	1.617	1.560	F_{OF}	1.29
CF/FCO geg			-1.068	-0.808		
CF/FCO gem			-0.370	-0.115		
CO/CF				1.094		
CO/FCO				0.482	H_{OF}	0.30
	Berechnete Frequenzen $[cm^{-1}]$				gemessen**)	
ν_1	2080.5	2134.7	2062.5	1946.4	1946.4	1946
ν_2	904.4	947.0	993.6	973.9	973.9	974
ν_3	417.8	563.0	590.0	587.8	587.8	588
ν_4	773.0	773.0	773.0	772.7	772.7	773
ν_5	1702.4	1442.4	1259.3	1259.1	1259.1	1259
ν_6	727.4	571.5	623.8	624.0	624.0	624

+) Kraftkonstanten in mdyn/Å für Valenzkonstanten
in mdyn/rad für Valenz/Deformationswechselwirkungen
in mdynÅ/rad^2 für Deformationskonstanten

**) siehe Refer. (26)

Eine Variante bildet das modifizierte Valenzkraftfeld (MVFF), wo einige (wenige) Wechselwirkungskonstanten mitverwendet werden. Hier steht man aber einer schweren Wahl gegenüber, weil die berechneten Kraftkonstanten von der Vernachlässigung der anderen abhängen - und auch die Diagonalkonstanten werden davon beeinflußt - was wiederum einen Vergleich mit anderen ähnlichen Molekülen erschwert.

Eine etwas befriedigendere Lösung ist es, wenn Wechselwirkungskonstanten von anderen ähnlichen Molekülen übernommen werden können, aber auch hier ist Vorsicht geboten. Auch Resonanz- und Orbitalrehybridisierungsüberlegungen können miteinbezogen werden; die entsprechenden Kraftfelder heißen dann OFFF (Orbital Following FF) oder HOFF (Hybrid Orbital FF) - wodurch aber meistens nur eine Größenordnung oder relative Vorzeichen der Wechselwirkungskonstanten abgeleitet werden können - und bei Anpassungen werden diese beiden Möglichkeiten selten benutzt.

Ein Verfahren, das die Zahl der Kraftkonstanten drastisch reduziert, wurde von Urey und Bradley vorgeschlagen (UBFF)[9] und insbesondere von Overend durchgearbeitet [10]. Hierbei wird die potentielle Energie als Funktion von Kraftkonstanten zwischen gebundenen Atomen, Winkeln und ungebundenen Atomen (höchstens zwei gebundene Abstände dazwischen) beschrieben:

$$2V = \sum_i \left[2K'_i \, (r_i \Delta r_i) + K_i \, (\Delta r_i)^2 \right]$$
$$+ \sum_{i<j} \left[2H'_{ij} \, (r_i^2 \Delta \alpha_{ij}) + H_{ij} \, (r_i \Delta \alpha_{ij})^2 \right]$$
$$+ \sum_{i<j} \left[2F'_{ij} \, (q_{ij} \Delta q_{ij}) + F_{ij} \, (\Delta q_{ij})^2 \right]$$

Die Winkeländerungen und die linearen Glieder sind mit Abständen gewichtet, damit keine unterschiedlichen Dimensionen für die Kraftkonstanten auftreten.

Das Urey-Bradley-Kraftfeld beinhaltet die Diagonalglieder der inneren Verschiebungskoordinaten, nicht jedoch die gemischten Terme. Dafür enthält es Kraftkonstanten und die entsprechenden Verschiebungskoordinaten der nicht-gebundenen Abstände - die jedoch mit den Bindungsabständen und -winkeln korreliert sind. Wegen dieser Korrelation treten lineare Terme auf, die auch von einander abhängen. Diese linearen Glieder entsprechen einem Zustand von intermolekularer Spannung oder einem Relaxationsbedarf. Deshalb darf man diese Diagonalglieder nicht mit denen aus einem GFF oder VFF direkt vergleichen.

Ersetzt man nun die Δq_{ij} durch innere Verschiebungskoordinaten (was sich rein geometrisch machen läßt), so verschwinden die linearen Terme der gebundenen Verschiebungskonstanten, K_i' und H_{ij}', und die potentielle Energie hat wieder eine Gestalt, die für die GF-Methode brauchbar ist - mit anderen Worten: die Molekülstruktur ist wieder spannungsfrei.

Zusätzlich wird $F_{ij}'=0.1F_{ij}$(emp.)gesetzt und dabei ist die Zahl der benötigten Kraftkonstanten stark reduziert worden. Das Urey-Bradley-Kraftfeld ist bei einigen Molekültypen eine ganz ausgezeichnete Näherung, besonders wenn die Wechselwirkungen zwischen nicht-gebundenen Atomen erwartungsgemäß groß sind; bei anderen versagt es total.

Normalerweise versucht man also, mit weniger Kraftkonstanten auszukommen, weil einfach nicht genügend Information für eine vollständige Bestimmung des allgemeinen Kraftfeldes vorhanden ist. Bei einigen kleineren Molekülen mit hoher Symmetrie kann es aber vorkommen, daß soviel Information gewonnen wurde, daß der Versuch unternommen werden kann, die harmonische Näherung zu verlassen und anharmonische Terme mit heranzuziehen. Daß dieser Fall eintreten kann, wurde schon beim Einführen von kurvilinearen Koordinaten angedeutet.

Hier sei nun versucht, die potentielle Energie als Summe von harmonischen, kubischen und quartischen Kraftkonstanten aufzustellen. Wie bei den rectilinearen Koordinaten wird nun die potentielle Energie in kurvilinearen Koordinaten entwickelt unter Weglassen der nullten und ersten Terme:

$$V = \frac{1}{2}\sum f^{ij}\mathcal{R}_i\mathcal{R}_j + \frac{1}{6}\sum f^{ijk}\mathcal{R}_i\mathcal{R}_j\mathcal{R}_k + \frac{1}{24}\sum f^{ijkl}\mathcal{R}_i\mathcal{R}_j\mathcal{R}_k\mathcal{R}_l + \ldots.$$

wobei $f^{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial\mathcal{R}_i\partial\mathcal{R}_j}\right)_e$ $f^{ijk} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial\mathcal{R}_i\partial\mathcal{R}_j\partial\mathcal{R}_k}\right)_e$ und $f^{ijkl} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial\mathcal{R}_i\partial\mathcal{R}_j\partial\mathcal{R}_k\partial\mathcal{R}_l}\right)_e$

Die Hamilton-Funktion wird in Normalkoordinaten geschrieben und diese hängen linear von X und R ab, wobei gewährleistet ist, daß die reduzierten Massen (G-Matrixelemente) auf Normalkoordinaten bezogen, Konstanten sind. Auf innere Koordinaten bezogen, sind die G-Matrixelemente ja Funktionen der Koordinaten.

Die potentielle Energie wird folgendermaßen geschrieben:

$$V = \left(\frac{1}{2}\right)\sum\lambda_r Q_r^2 + \left(\frac{1}{6}\right)\sum\phi^{rst}Q_rQ_sQ_t + \left(\frac{1}{24}\right)\sum\phi^{rstu}Q_rQ_sQ_tQ_u$$

Wie kommt man aber von $\mathcal{R}$ nach Q?

Man muß die Transformation bei rectilinearen Koordinaten verallgemeinern:

$$\underline{R} = \underline{\underline{L}}\,\underline{Q}$$

und zwar wie folgt:

$$\mathcal{R}_i = \sum L_i^r Q_r + \left(\frac{1}{2}\right)\sum L_i^{rs}Q_rQ_s + \left(\frac{1}{6}\right)\sum L_i^{rst}Q_rQ_sQ_t$$

und nennt die Transformationskoeffizienten nun L-Tensorelemente, die formal folgendermaßen definiert sind:

$$L_i^r = \left(\frac{\partial \mathcal{H}_i}{\partial Q_r} \right)_e$$ die übliche L-Matrix

$$L_i^{rs} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}_i}{\partial Q_r \partial Q_s} \right)_e$$

$$L_i^{rst} = \left(\frac{\partial^3 \mathcal{H}_i}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} \right)_e$$

Die L-Tensorelemente können mit Hilfe der l-Matrix und den B-Tensorelementen berechnet werden:

$$L_i^r = \sum_{aj} B'_{ia} m_a^{-1/2} l_{ja}^r$$

$$L_i^{rs} = \sum_{abjk} B''_{iab} m_a^{-1/2} m_b^{-1/2} l_{ja}^r l_{kb}^s$$

$$L_i^{rst} = \sum_{abcjkl} B'''_{iabc} m_a^{-1/2} m_b^{-1/2} m_c^{-1/2} l_{ja}^r l_{kb}^s l_{lc}^t$$

Aber einfachere Formeln können aufgestellt werden, wie bei Hoy, Mills und Strey beschrieben[3]. Dabei zeigt es sich, daß die höheren Ableitungen des L-Tensors alle als Linearkombinationen von den linearen Termen geschrieben werden können. Das heißt, daß die Transformation von inneren kurvilinearen Koordinaten auf Normalkoordinaten schon festliegt, wenn das harmonische Kraftfeld bekannt ist.

Als besonders einfaches Beispiel kann gezeigt werden, daß die dritte Ableitung bei der inneren Koordinate Streck so aussieht:

$$\text{Valenzstreck: } \mathcal{H}_i : L_i^{rst} = -\left(L_i^r L_k^{st} + L_i^s L_i^{rt} + L_i^t L_i^{rs}\right)/r_i$$

wobei die zweiten Ableitungen auch auf einfache Weise von den ersten Ableitungen abhängen.

Die Transformation zwischen f- und ϕ-Konstanten sieht so aus:

$$\phi^{rs} = \lambda_r = f^{ij} L_i^r L_j^s$$

$$\phi^{rst} = \sum f^{ijk} L_i^r L_j^s L_k^t + \sum f^{ij} (L_i^{rs} L_i^t + L_i^{rt} L_j^s + L_i^{st} L_j^r)$$

$$\phi^{rstu} = \sum f^{ijkl} L_i^r L_j^s L_k^t L_l^u + \sum f^{ijk} (L_i^{rs} L_j^t L_k^u + L_i^{rt} L_j^s L_k^u + L_i^{st} L_j^r L_k^u$$

$$+ L_i^{ru} L_j^s L_k^t + L_i^{su} L_j^r L_k^t + L_i^{tu} L_j^r L_k^s + \sum f^{ij} (L_i^{rs} L_j^{tu} + L_i^{rt} L_j^{su}$$

$$+ L_i^{ru} L_j^{st}) + \sum f^{ij} (L_i^{rst} L_j^u + L_i^{rsu} L_j^t + L_i^{rtu} L_j^s + L_i^{stu} L_j^r)$$

Diese Transformation zeigt, daß die kubischen ϕ's nicht nur von den kubischen, sondern auch von den quadratischen f's abhängen - und analogerweise gilt für die quartischen ϕ's, daß sie von quartischen, kubischen und quadratischen f's abhängen. Mit anderen Worten: Auch wenn das Schwingungsproblem in inneren Koordinaten (kurvilinearen) rein quadratisch ist, kann es in Normalkoordinaten durchaus anharmonisch sein.

Aus welchen Daten kann man diese Anharmonizitätskonstanten herleiten? Dies ist möglich aus Obertönen und Kombinationsschwingungen im Schwingungsspektrum und aus Zentrifugalverzerrungskonstanten (P^6) und Rotationskonstanten schwingungsangeregter Zustände von einer rotationsspektroskopischen Untersuchung. Hierauf soll noch eingegangen werden bei der Behandlung des quantenmechanischen Hamiltonoperators.

II. 2. DIE QUANTENMECHANISCHE THEORIE DER MOLEKÜLSCHWINGUNGEN

Im Rahmen der klassischen Mechanik wird die Hamilton-Funktion des reinen Schwingungsproblems geschrieben:

$$H = T + V$$

Inneren Koordinaten: $H = \frac{1}{2} (\underline{\Pi}^+ \underline{\underline{G}} \underline{\Pi} + \underline{R}^+ \underline{\underline{F}} \underline{R})$

Kartesischen Koord.: $H = \frac{1}{2} (\underline{P}^+ \underline{\underline{m}}^{-1} \underline{P} + \underline{X}^+ \underline{\underline{F}}^X \underline{X})$

Massengewicht. Koord.: $H = \frac{1}{2} (\underline{p}^+ \underline{p} + \underline{q}^+ \underline{\underline{F}}^q \underline{q})$

Normalkoordinaten: $H = \frac{1}{2} (\underline{\mathcal{P}}^+ \underline{\mathcal{P}} + \underline{Q}^+ \underline{\underline{\Lambda}} \underline{Q})$

Der quantenmechanische Hamiltonoperator wird folgendermaßen definiert:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}$$

wobei $\mathcal{T}$ und $\mathcal{V}$ die zu T und V korrespondierenden Operatoren sind. Die Wellengleichung erhält man, wenn man den Hamiltonoperator auf die Wellenfunktionen ψ wirken läßt und das Ergebnis gleich $W\psi$ setzt, wobei W die totale Energie darstellt:

$$\mathcal{H}\psi = (\mathcal{T} + \mathcal{V})\psi = W\psi$$

Wie ist die Zuordnung zwischen T und $\mathcal{T}$ und zwischen V und $\mathcal{V}$? Der Operator $\mathcal{V}$ ist einfach multiplikativ, das heißt $\mathcal{V}\psi = V\psi$. Bei $\mathcal{T}$ ist es nicht ganz so einfach.

Bei den Ortskoordinaten kann man den Impuls durch

$$\bar{P} \longrightarrow - i \hbar \frac{\partial}{\partial \bar{x}}$$

ersetzen. Für P^2 erhält man dementsprechend

$$P^2 \longrightarrow - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Zum Glück kann man bei den Normalkoordinaten (die ja orthonormal sind) entsprechend verfahren:

$$\mathcal{P} \longrightarrow - i \hbar \frac{\partial}{\partial Q}$$

und damit

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2}$$

Die Wellengleichung hat dann folgende Gestalt:

$$- \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2 \psi = W \psi$$

Diese Gleichung hat unendlich viele Lösungen ψ, die ein Kontinuum von W abdecken. Wenn man aber die Lösungen ψ einer physikalischen Bedeutung zuschreibt, können nur "well behaved" Funktionen (stetige, differenzierbare, begrenzte) als Lösung akzeptiert werden. Diese sind Eigenfunktionen und sie sind mit diskreten Eigenwerten W verknüpft.

Als Lösung setzt man eine Produktfunktion an:

$$\psi = \psi_1 (Q_1) \cdot \psi_2 (Q_2) \ldots . \psi_k (Q_k)$$

Dadurch kann man die Gleichung in die k-Komponenten aufteilen (eine von jeder Schwingung) und erhält:

$$- \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \psi_k}{\partial Q_k^2} + \left(\frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \right) \psi_k = W_k \psi_k$$

mit $W = \sum_k W_k$,

oder

$$\frac{\partial^2 \psi_k}{\partial Q_k^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(W_k - \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \right) \psi_k = 0$$

Die Lösungen sind:

$$\psi_k^v = N_v \, e^{-\frac{1}{2}\gamma_k Q_k^2} \, H_v \left(\gamma_k^{\frac{1}{2}} Q_k \right)$$

Jede Eigenfunktion hat damit eine Quantenzahl v, die die Werte 0,1,2... einnehmen kann. N_v ist ein Normierungsfaktor und $H_v(x)$ sind die Hermite-Polynomien. $\gamma_k = \frac{2}{\hbar^2} (\nu_k)_{cl}$ ist eine Konstante des Systems.

Die Eigenwerte sind:

$$W_k^v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \, (\nu_k)_{cl}$$

und die quantenmechanische Frequenz:

$$(\nu_k)_{qu} = \frac{W_k^{v+1} - W_k^v}{h} = (\nu_k)_{cl}$$

wobei man ständig in der harmonischen Näherung war.

Die Übergänge zwischen v=0 und v=1 nennt man die Fundamentalschwingungen. Bei harmonischen Schwingungen haben alle Übergänge $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$ usw. dieselbe Frequenz.

In Wirklichkeit erreichen die höheren Übergänge im allgemeinen jedoch nicht ganz die Frequenz der Fundamentalschwingung, weil die Schwingungen mehr oder weniger anharmonisch sind und die Energieniveaus für steigende Quantenzahlen enger aneinander rücken. Die harmonischen Frequenzen lassen sich aus gemessenen Fundamentalfrequenzen und (aus Obertönen und Kombinationsbanden angepaßten) Anharmonizitätskonstanten berechnen:

$$\omega_i = \nu_i - X_{ii} \left(1 + d_i \right) - \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} X_{ik} d_k - g_{ii}$$

ω : Harm. ν : Gemess. X : Anharmonizitätskonst. d : Entartung
g : Entartungsnummer

Ohne Entartung wird daraus:

$$\omega_i = \nu_i - 2\,X_{ii} - \frac{1}{2}\sum_{k\neq i} X_{ik}$$

weil $W(v_1,v_2,v_3,\ldots) = \sum_i \omega_i(v_i+\frac{1}{2}) \sum_i \sum_{k\geq i} X_{ik}(v_1+\frac{1}{2})(v_k+\frac{1}{2}) + \ldots$

und $$\nu = W(v_1,v_2,\ldots) - W\,(0,0,0,\ldots)$$

Es wäre logisch, hier die Betrachtungen über die Anharmonizität noch weiterzuführen. Es sei aber darauf verzichtet, da für das hier behandelte Problem damit keine Lösung erhalten wird. Zum Beispiel ist es gelungen, für SCFCl [11] und $SCCl_2$ [12] sehr viele Daten, die für die Berechnung von Anharmonizitätskonstanten relevant sind, zu ermitteln - trotzdem wird es in absehbarer Zeit nicht möglich sein, ein vollständiges anharmonisches Kraftfeld zu berechnen. Der Grund ist, daß für $SCCl_2$ 10 quadratische, 22 kubische und noch mehr quartische Kraftkonstanten zu bestimmen sind; für SCFCl sind die entsprechenden Zahlen 16 und 41 - mit anderen Worten: es sind einfach zuviele Konstanten, die bestimmt werden müssen. Für größere Moleküle wird die Schwierigkeit noch erhöht, es sei denn, es handelt sich um hoch-symmetrische Moleküle.

Die folgenden Ausführungen befassen sich zweckmäßigerweise mit den Rotations/Schwingungs-Wechselwirkungen, die bisher vernachlässigt wurden. Die dabei auftretenden (zwar meist geringen) Effekte können zusätzliche Informationen für die Bestimmung eines harmonischen Kraftfeldes liefern und damit das moleküldynamische Verhalten besser verstehen helfen.

Der bisher als Grundlage für die Betrachtungen dienende Hamiltonoperator ist nicht mehr ausreichend und wird abgelöst durch den nachstehenden (wobei die folgende Abbildung 6 Aufschluß gibt über die eingehenden Parameter):

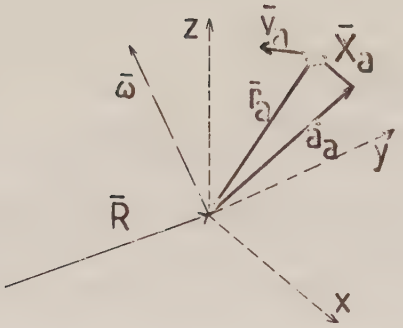


Abb.6 Koordinatensystem zur Beschreibung der Molekülbewegungen

$\bar{R}$ Ortsvektor im raumfesten Koordinatensystem X,Y,Z
$\bar{r}_a$ Ortsvektor (momentaner) im molekülfesten Koordinatensystem x,y
$\bar{a}_a$ Ortsvektor (Gleichgewichts-) im molekülfesten Koordinatensyste
$\bar{\omega}$ Winkelgeschwindigkeit des molekülfesten Koordinatensystems bezüglich des raumfesten
$\bar{V}_a$ Geschwindigkeitsvektor des Atoms a; besteht aus $\bar{v}_a$ und $\bar{\omega}$

Klassisch formuliert, ist die kinetische Energie

$$2T = \sum_a m_a \bar{V}_a \cdot \bar{V}_a$$

Der Ortsvektor des Atoms a im raumfesten Koordinatensystem ist

$$\bar{R}_a = \bar{R} + \bar{r}_a$$

und damit

$$\bar{V}_a = \frac{d}{dt}(\bar{R} + \bar{r}_a) = \underbrace{\dot{\bar{R}}}_{\text{trans}} + \underbrace{\bar{\omega} \times \bar{r}_a}_{\text{rot}} + \underbrace{\bar{v}_a}_{\text{vib}}$$

das heißt

$$2T = \sum_a m_a \dot{\bar{R}} \cdot \dot{\bar{R}} + \sum_a m_a (\bar{\omega} \times \bar{r}_a) \cdot (\bar{\omega} \times \bar{r}_a) + \sum_a m_a \bar{v}_a \cdot \bar{v}_a$$

$$+ 2\sum_a m_a \dot{\bar{R}} \cdot (\bar{\omega} \times \bar{r}_a) + 2\sum_a m_a \dot{\bar{R}} \cdot \bar{v}_a + 2\sum_a m_a (\bar{\omega} \times \bar{r}_a) \cdot \bar{v}_a$$

Unter Berücksichtigung von Eckartbedingungen u. Vektorproduktregeln

(mit $\bar{X}_a$ gleich dem Verschiebungsvektor des a'ten Atoms) erhält man:

$$2T = \dot{\bar{R}}\cdot\dot{\bar{R}}\sum m_a + \sum m_a\,(\bar{\omega}\times\bar{r}_a)\cdot(\bar{\omega}\times\bar{r}_a) + 2\bar{\omega}\cdot\sum m_a\bar{X}_a\times\bar{v}_a + \sum m_a\bar{v}_a\cdot\bar{v}_a$$

trans rot coriolis vib

Mit dem Ursprung des molekülfesten Koordinatensystems im Molekülschwerpunkt kann man den Translationsteil weglassen. Elementare - aber mühsame - Rechnungen ergeben dann (siehe z.B. [8]) :

$$2T = \underline{\omega}^+\,\underline{\underline{I}}\,\underline{\omega} + 2\underline{\omega}^+\,\underline{\underline{Z}}\,\dot{\underline{Q}} + \dot{\underline{Q}}^+\dot{\underline{Q}}$$

I = Trägheitstensor der momentanen Lage, Q sind die Normalkoordinaten und

$$Z = \begin{cases} \underline{Q}^+\,\mathcal{G}^x \\ \underline{Q}^+\,\mathcal{G}^y \\ \underline{Q}^+\,\mathcal{G}^z \end{cases}$$

wobei $\mathcal{G}$ Corioliskonstanten sind

$$\mathcal{G}^h_{kl} = l^i_k\,l^j_l - l^j_k\,l^i_l \qquad h,i,j = x,y,z$$

Die potentielle Energie ist selbstverständlich wieder

$$2V = \underline{Q}^+\,\underline{\underline{\Lambda}}\,\underline{Q}$$

Jetzt muß wieder der Übergang in die quantenmechanische Beschreibung versucht werden. Diesmal ist es etwas komplizierter, weil die Komponenten $\bar{\omega}$'s nicht alle zu generalisierten Winkelkoordinaten gehören. Die sogenannten Eulerwinkel (mit welchen die Rotationen beschrieben werden können, formen jedoch einen Satz von generalisierten Koordinaten und deshalb kann man einen Drehimpuls folgendermaßen definieren:

$$P_g = \frac{\partial T}{\partial\,\omega_g}$$

Gleichzeitig gilt auch:

$$P_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k}$$

Durch Differentiation von T mit ω_g und $\dot{Q}_k$ erhält man:

$$\underline{P} = \underline{\underline{I}}\,\underline{\omega} + \underline{\underline{Z}}\,\dot{\underline{Q}}$$

und

$$\underline{p} = \underline{\underline{Z}}^+\,\underline{\omega} + \dot{\underline{Q}} \longrightarrow \dot{\underline{Q}} = \underline{p} - \underline{\underline{Z}}^+\,\underline{\omega}$$

und damit

$$2T = \underline{\omega}^+\,(\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{Z}}\underline{\underline{Z}}^+)\,\underline{\omega} + \underline{p}^+\underline{p}$$

Der Tensor der momentanen Trägheitsmomente wird also durch den Coriolisterm ZZ^+ verseucht - was bei der Strukturberechnung (wie in der Einleitung schon angedeutet) etliche Probleme schafft.

Einführung von

$$\underline{\underline{\mu}} = (\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{Z}}\underline{\underline{Z}}^+)^{-1}$$

ergibt aus

$$\underline{P} = \underline{\underline{I}}\,\underline{\omega} + \underline{\underline{Z}}\underline{p} - \underline{\underline{Z}}\underline{\underline{Z}}^+\,\underline{\omega}$$

$$\underline{\omega} = \underline{\underline{\mu}}\,(\underline{P} - \underline{\underline{Z}}\underline{p})$$

und dann die kinetische Energie in der gewünschten Form

$$2T = (\underline{P}^+ - \underline{p}^+\underline{\underline{Z}}^+)\,\underline{\underline{\mu}}\,(\underline{P} - \underline{\underline{Z}}\underline{p}) + \underline{p}^+\underline{p}$$

An dieser Stelle ist es notwendig, darauf zurückzuverweisen, wie das Modell, das diesen Ausführungen zugrunde liegt, eigentlich aussieht.

Die Atome sind als Punktmassen und die Kräfte, die die Atome in der Nähe der Gleichgewichtslage halten, als Federkräfte definiert. Das Molekül kann rotieren. Das molekülfeste Koordinatensystem hat seinen Ursprung im Molekülschwerpunkt.

Das erste Modell konnte die Bandenkonturen eines IR-Gasspektrums nicht erklären, weil die Rotation - starr oder nicht-starr - nicht Teil des Modells war. Von dem neuen Modell wird erhofft, daß es sowohl Schwingungsspektren als auch Rotationsspektren erklären kann. Trotzdem erhebt sich die Frage, ob dieses Modell tatsächlich ausreicht.

Das Problem ist zunächst, ob die räumliche Ausdehnung der Atome vernachlässigbar ist. Spielt die Elektronenverteilung ebenfalls eine Rolle? - Mit anderen Worten: Ist die Hamiltonfunktion eine Funktion von

1.Atommassen
2.Kernmassen
3.Kern- und Elektronenmassen?

Diese Frage muß beantwortet werden, bevor man dazu übergehen kann, den Koordinatenursprung des molekülfesten Koordinatensystems festzulegen:

1. in den Schwerpunkt der Kerne (mit dem Molekülschwerpunkt zusammenfallend)
2. in den Schwerpunkt der Kerne (der vom Molekülschwerpunkt verschieden ist)
3. in den Schwerpunkt des Moleküls.

Diese Ausführungen beschränken sich auf das Molekül-Modell, siehe Seite 54 . Es sei aber darauf verwiesen, daß die dafür aufgestellten Näherungen bei bestimmten Fällen nicht mehr ausreichen, zum Beispiel bei sehr genauen Zeeman-Aufspaltungen (bei "open shell"-Molekülen [13].

Die kinetische Energie hat eine quadratische Form bezüglich der Impulse und der sogenannte Podolsky-Formalismus kann deshalb benutzt werden für die Umwandlung in die quantenmechanische Beschreibung.

Dieses Problem ist in der Literatur eingehend diskutiert worden[14], sodaß hier nicht darauf eingegangen werden muß.

Abschließend sollen noch die Zentrifugalverzerrungskonstanten, die heute fast immer bei einer rotationsspektroskopischen Untersuchung gemessen werden, beschrieben werden.

Da es vielleicht nicht von vornherein klar ersichtlich ist, wie aus rotationsspektroskopischen Untersuchungen schwingungs-relevante Größen erscheinen, soll hier der inverse Trägheitstensor etwas eingehender erklärt werden.

Die momentanen Trägheitsmomente sind Funktionen der Normalkoordinaten, und deshalb kann $(I-ZZ^+)$ in den Normalkoordinaten entwickelt werden:

$$\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{Z}}\underline{\underline{Z}}^+ = I^e + \sum \frac{\partial I}{\partial Q_k} Q_k + \frac{\partial^2 I}{\partial Q_k \partial Q_l} Q_k Q_l + \ldots$$

$$= \underline{\underline{I}}^e + \underline{\underline{I}}^* + \underline{\underline{I}}^{**}$$

mit $\underline{\underline{I}}^e$: Trägheitstensor der Gleichgewichtslage

$I^*_{gg'}$: $\underline{Q}^+ \underline{a}^{gg'}$

$\underline{\underline{I}}^{**}$: $\underline{Q}^+ \underline{\underline{l}}\underline{\underline{I}}^g (\underline{\underline{I}}^{g'})^+ \underline{\underline{l}}^+ \underline{Q} - \underline{Q}^+ \underline{\underline{\mathcal{G}}}^g (\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{g'})^+ \underline{Q}$

wobei

$$I^g = \left\{ \begin{array}{ccccc} \underline{\underline{i}}^g & & & & \\ & \underline{\underline{i}}^g & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \underline{\underline{i}}^g \end{array} \right\} \qquad \text{und } (i^g)_{hf} = \varepsilon_{ghf} \left\{ \begin{array}{l} \text{Levi Chivita} \\ \\ \text{total asymmetr. Tensor} \end{array} \right.$$

und

$$a^{gg'}_k = \frac{\partial I^e_{gg'}}{\partial Q_k}$$

Die τ-Konstanten (aus denen die experimentell zugänglichen 5d - oder Δ-Konstanten zu berechnen sind [15]), werden dann folgendermaßen definiert:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \frac{\underline{\underline{a}}^+ \underline{\underline{F}}^{-1} \underline{\underline{a}}}{2 I^e_{\alpha\alpha} I^e_{\beta\beta} I^e_{\gamma\gamma} I^e_{\delta\delta}} \qquad \alpha,\beta,\gamma,\delta = x,y,z$$

II. 2. a. DAS INVERSE EIGENWERTPROBLEM

Die bisherige Darstellung hat gezeigt, wie die harmonischen Schwingungsfrequenzen und einige Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten aus einer gegebenen Struktur und Kraftfeld berechnet werden können. Bei der Durchführung einer Normalkoordinaten-Analyse werden jedoch Schwingungsfrequenzen gemessen und daraus werden Kraftkonstanten berechnet. Das nennt man, wie schon früher erwähnt, das inverse Eigenwertproblem. Dieses läßt sich selten in geschlossener Form lösen.

Für ein zweiatomiges Molekül (oder wenn eine Schwingung eines mehratomigen Moleküls die einzige mit einer gewissen Symmetrie ist) ist die Säkulargleichung sehr einfach:

$$G_{ii} F_{ii} - \lambda_i = 0$$

λ_i wird gemessen (genauer: $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$ und ν_i wird gemessen), G_{ii} wird aus der Struktur (einschließlich Massenverteilung) berechnet und F_{ii} kann damit abgeleitet werden.

Wenn die Säkulargleichung die Dimension 2 hat, wird es komplizierter, weil dann weniger Meßdaten (2) als zu berechnende Kraftkonstanten (3) vorhanden sind.

Allgemein gilt: Die Dimensionsgröße n ist gleich der Zahl der Schwingungen (es wird angenommen, daß alle Schwingungsfrequenzen meßbar, d.h. entweder IR- oder Raman-aktive sind), während die Zahl der F-Elemente gleich $1/2\ n\ (n+1)$ ist.

Durch Verwendung von Daten aus Messungen an Isotopenspezies läßt sich das zweidimensionale System noch lösen, obwohl in diesem Fall eine Wahl zwischen zwei Lösungen des quadratischen Gleichungssystems getroffen werden muß.

Schon bei einer Dimension von 3 ist das System fast nicht mehr direkt lösbar.

Deshalb wird ein iteratives Verfahren eingeführt.

Aus abgeschätzten Anfangswerten für die Kraftkonstanten, die man oft durch einen Vergleich mit ähnlichen Molekülen erhält, werden diejenigen berechnet, die die gemessenen Frequenzen am besten wiedergeben. Hier und später werden "gemessene Frequenzen" allen Meßdaten entsprechen, sei es Schwingungsfrequenzen, Isotopen-Daten, Zentrifugalverzerrungsparametern, Corioliskopplungs-Konstanten usw.

Für das iterative Verfahren wird normalerweise ein least-squares-Algorithmus benutzt, und die Jacobi-Elemente:

$$\frac{\partial \nu_i}{\partial F_{jk}}$$

werden entweder numerisch oder aus den L-Vektoren gewonnen.
Die analytischen Ausdrücke für die Jacobi-Elemente der Schwingungs- und üblichen Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt [16].

Tabelle 6: Jacobi-Elemente für die Anpassung von Kraftkonstanten

$$\frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{uu}} = L_i^u \, L_i^u \quad ; \qquad \frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{uv}} = 2 \, L_i^u \, L_i^v \qquad u \neq v$$

$$\frac{\partial \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}}{\partial F_{uu}} = -\pi^u_{\alpha\beta} \, \pi^u_{\gamma\delta} \quad ; \qquad \frac{\partial \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}}{\partial F_{uv}} = -(\pi^u_{\alpha\beta} \, \pi^v_{\gamma\delta} + \pi^v_{\alpha\beta} \, \pi^u_{\gamma\delta})$$

$$\frac{\partial \zeta_{ii}}{\partial F_{uu}} = 2 \sum_j{}' \zeta_{ij} \frac{L_i^u \, L_j^u}{\lambda_i - \lambda_j} \quad ; \qquad \frac{\partial \zeta_{ii}}{\partial F_{uv}} = 2 \sum_j{}' \zeta_{ij} \frac{L_i^u \, L_j^v + L_i^v \, L_j^u}{\lambda_i - \lambda_j}$$

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial F_{uu}} = -\left(\sum_k{}' \zeta_{ik} \frac{L_i^u \, L_k^u}{\lambda_i - \lambda_k} + \sum_k{}' \zeta_{jk} \frac{L_i^u \, L_k^u}{\lambda_j - \lambda_k}\right); \qquad \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial F_{uv}} = -\left(\sum_k{}' \zeta_{ik} \frac{L_i^u \, L_k^v + L_i^v \, L_k^u}{\lambda_i - \lambda_k} + \sum_k{}' \zeta_{jk} \frac{L_i^u \, L_k^v + L_j^v \, L_k^u}{\lambda_j - \lambda_k}\right)$$

Weil das Ziel ein komplettes allgemeines Kraftfeld (GHFF) ist, muß man für ein mehratomiges Molekül die Daten aus verschiedenen Untersuchungsmethoden verwenden.

Die wichtigste ist die Schwingungsspektroskopie (Infrarot - und Raman) an Molekülen in der Gasphase. Dazu gehören auch die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an isotopischen Varianten, die heutzutage besonders durch die Matrixisolationstechnik zugänglich geworden sind. Hierzu muß aber erwähnt werden, daß die Untersuchungen an n Isotopen nicht einfach das n-fache an Information liefern.

Der Grund dafür, die Teller-Redlich-Isotopen-Produkt-Regel, läßt sich aus der GF-Säkulargleichung ableiten, wenn man bedenkt, daß in der Born-Oppenheimer-Näherung die elektronische Struktur (und damit die Kraftkonstante) sich bei einer Massenänderung nicht ändert.

Die Säkulargleichung läßt sich in eine Polynomiengleichung umformen:

$$\left| GF - \lambda E \right| = 0 \equiv \pm\lambda^n + a_{n-1}\lambda^{n-1} + \ldots + a_1\lambda + a_0 = 0$$

Das Umschreiben des Polynoms in

$$(\lambda-\lambda_1)\,(\lambda-\lambda_2)\,(\lambda-\lambda_3)\,\ldots\,(\lambda-\lambda_n) = 0$$

zeigt, daß

$$a_0 = \lambda_1\,\lambda_2\,\lambda_3\,\ldots\,\lambda_n = \prod_k \lambda_k$$

Wird $\lambda = 0$ gesetzt, erhält man

$$\left| GF \right| = a_0; \qquad \left| G \right| \left| F \right| = \prod_k \lambda_k$$

In kartesischen Koordinaten ist

$$G = \mathrm{diag}\left\{ {}^1/_m \right\}$$

m = Atommassen und k läuft zwischen 1 und 3N. Dabei werden auch die sechs 0-Eigenwerte der Rotation und Translation mitgerechnet.

Wird der Quotient zwischen zwei Isotopenspezies gebildet, ist F für beide gleich und man erhält dann (mit $\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2$):

$$\frac{\left|G^i\right|}{\left|G\right|} = \prod_j^{3N} \frac{m_j}{m_j^i} = \prod_k^{3N} \frac{\lambda_k^i}{\lambda_k} = \left(\prod_k^{3N} \frac{\nu_k^i}{\nu_k} \right)^2$$

oder

$$\prod_k^{3N} \frac{\nu_k^i}{\nu_k} = \left(\prod_j^{3N} \frac{m_j}{m_j^i} \right)^{1/2}$$

$\nu_{\text{TRANSLATION}}$ und ν_{ROTATION} sind beide gleich 0; man kann durch Grenzübergangsrechnung jedoch zeigen, daß

$$\frac{\nu_T^i}{\nu_T} = \left(\frac{M}{M^i} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \frac{\nu_R^i}{\nu_R} = \left(\frac{I_g}{I_g^i} \right)^{1/2}$$

wobei M Gesamtmasse des Moleküls und I_g die jeweiligen Trägheitsmomente um die Achse, um welche die Rotation stattfindet, bedeuten. Damit kann die Produktregel so umgeformt werden, daß nur die eigentlichen Schwingungsfrequenzen auftreten:

$$\prod_k^{3N-6} \frac{\nu_k^i}{\nu_k} = \left\{ \prod_j^{3N} \frac{m_j}{m_j^i} \cdot \left(\frac{M^i}{M} \right)^3 \prod_{xyz} \frac{I_g^i}{I_g} \right\}^{1/2}$$

Damit wird klar, daß zum Beispiel bei zweiatomigen Molekülen (oder bei Schwingungen,die als einzige mit einer bestimmten Symmetrie stattfinden) keine zusätzlichen Aussagen über die Kraftkonstanten aus einer zweiten Spezies zu erhalten sind. Die Untersuchung bringt Sicherheit über die Zuordnung; weil es aber nur eine Schwingung gibt und alle Parameter an der rechten Seite bekannt sind, ist das Verhältnis ν_k^i/ν_k schon gegeben. Auch bei mehratomigen Molekülen wird die Zahl der Aussagen über Kraftfelder aus Isotopen-Daten stark eingeschränkt.

Es ist deshalb wichtig, andere relevante Daten zu suchen.

In Abschnitt II.2. wurde gezeigt, wieviele Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten zu berechnen sind, falls ein Kraftfeld bekannt ist. Umgekehrt lassen sich dann Kraftkonstanten aus Schwingungs-Rotations-Daten ableiten. Die analytischen Ausdrücke für die Jacobi-Elemente von Zentrifugalverzerrungs- und Coriolis-Kopplungs-Konstanten (sowie für harmonische Schwingungsfrequenzen) sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt [16].

Auch die Jacobi-Elemente für Schwingungsamplituden (aus einer Elektronenbeugungsuntersuchung) sind in analytischer Form bekannt[17], liefern aber nur wenig Information über das Kraftfeld. Wieder andere konnten viel zur Information beitragen - ihre Jacobi-Elemente sind jedoch nicht analytisch bekannt. Dazu gehört der Schwingungsteil des Trägheitsdefektes $\left(I_c - (I_a+I_b) \right)$ planarer Moleküle im Schwingungsgrundzustand sowie in angeregten Schwingungszuständen.

Vor kurzem wurde bekannt [18], daß die Differenz zwischen einem Trägheitsdefekt $\left(I_\gamma - (I_\alpha+I_\beta)\right)$ im schwingungsangeregten und im Schwingungsgrundzustand auch für gewisse nicht-planare Moleküle Informationen über das harmonische Kraftfeld beeinhalten kann. Jedoch sind die analytischen Ausdrücke auch in diesem Fall nicht bekannt.

Dieses Problem läßt sich zum Glück lösen - und zwar numerisch. Man nützt aus, daß die Differenzquotienten $\frac{\Delta\nu}{\Delta F}$ für kleine ΔF ungefähr gleich der Ableitung $\frac{\partial\nu}{\partial F}$ sind. Damit sind alle Parameter, die sich aus einem Kraftfeld berechnen lassen, potentielle Parameter für die Berechnung von Kraftkonstanten.

Als Beispiel für die "neuen" Parameter soll hier gezeigt werden, wie die eben erwähnten Differenzen zwischen Trägheitsdefekten in schwingungsangeregten und Schwingungsgrundzuständen eine rein harmonische Information liefern können:

Die Variation der Trägheitsmomente mit dem Schwingungszustand läßt sich in erster Ordnung folgendermaßen beschreiben:

$$I_v^{\alpha\beta} = I_e^{\alpha\beta} + \sum_s (v_s + \frac{ds}{2}) \mathcal{E}_s^{\alpha\beta}$$

dabei ist $I_v^{\alpha\beta}$ das $\alpha\beta$'te Element des Trägheitstensors im v_s-ten Schwingungszustand; e indiziert Gleichgewichtslage, d_s die Entartung der s-ten Schwingung und $\mathcal{E}_s^{\alpha\beta}$ ist eine Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstante. Die $\mathcal{E}$'s beinhalten harmonische und anharmonische Beiträge. Im Schwingungsgrundzustand sind alle v_s=0.

Aus der Analyse des Rotationsspektrums entsteht der Trägheitstensor:

$$\begin{Bmatrix} I_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & I_\beta & 0 \\ 0 & 0 & I_\gamma \end{Bmatrix}$$

Der Trägheitsdefekt $\Delta_0^\gamma = I_\gamma - (I_\alpha + I_\beta)$.

Für alle orthorhombischen Moleküle (Moleküle der Symmetrie C_{2v}, D_2 oder D_{2h}) sind alle nicht-diagonalen harmonischen $\mathcal{E}_s = 0$ (alle diagonalen sind $\neq 0$). Für C_{2v}-Moleküle in nicht totalsymmetrischen Schwingungszuständen sind die diagonalen anharmonischen $\mathcal{E}_s$ alle 0 und für jede Schwingung gibt es nur ein außerdiagonales anharmonisches $\mathcal{E}$-Element, z.B. $\mathcal{E}_{\alpha\beta}$.

Der Trägheitstensor des nicht-totalsymmetrischen Schwingungszustandes eines nicht-planaren C_{2v}-Moleküls sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{Bmatrix} I_\alpha + \mathcal{E}_\alpha(\text{harm}) & \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\text{anh}) & 0 \\ \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\text{anh}) & I_\beta + \mathcal{E}_\beta(\text{harm}) & 0 \\ 0 & 0 & I_\gamma + \mathcal{E}_\gamma(\text{harm}) \end{Bmatrix}$$

Dieser Tensor muß diagonalisiert werden, um die Hauptträgheitsmomente (die das Rotationsspektrum beschreiben) zu gewinnen. Die Diagonalisierung ist eine unitäre Transformation, die die Spur ungestört läßt. Weil I_γ nicht mit I_α oder I_β verknüpft ist, bleibt die Summe der α - und β-Elemente bei dieser Transformation unverändert, obwohl beide Elemente sich ändern. Der Trägheitsdefekt läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$\Delta_v^\gamma = I_\gamma + \varepsilon_\gamma(\text{harm}) - \left(I_\alpha + \varepsilon_\alpha(\text{harm}) + I_\beta + \varepsilon_\beta(\text{harm}) \right)$$

damit ist

$$\Delta_v^\gamma - \Delta_0^\gamma = I_\gamma + \varepsilon_\gamma(\text{harm}) - \left(I_\alpha + \varepsilon_\alpha(\text{harm}) + I_\beta + \varepsilon_\beta(\text{harm}) \right) - I_\gamma + (I_\alpha + I_\beta)$$

$$= \varepsilon_\gamma(\text{harm}) - \left(\varepsilon_\alpha(\text{harm}) + \varepsilon_\beta(\text{harm}) \right)$$

Diese Differenz der Trägheitsdefekte liefert eine sehr aussagekräftige Information über das harmonische Kraftfeld.

Bei der Differenzbildung wird außerdem ein elektronischer und ein zentrifugalverzerrungs-herkömmlicher Beitrag zum Trägheitsdefekt eliminiert.

II.2.b. DIE SYMMETRIE

Die Symmetriebetrachtung wurde früher als unentbehrlich für die Normalkoordinaten-Analyse erachtet. Sie ist immer noch sehr wichtig für die Analyse der Schwingungsspektren, spielt aber, seitdem die Großrechenanlagen zur Verfügung stehen, keine entscheidende Rolle mehr für die Normalkoordinaten-Analyse. Deshalb soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

III. DAS PROGRAMM NCA FÜR DIE NORMALKOORDINATEN-ANALYSE

Die in Abschnitt II beschriebene Theorie wurde in einem Computer-Programm zusammengefaßt. Dieses Programm ist in Abbildung 7 als Blockdiagramm dargestellt.

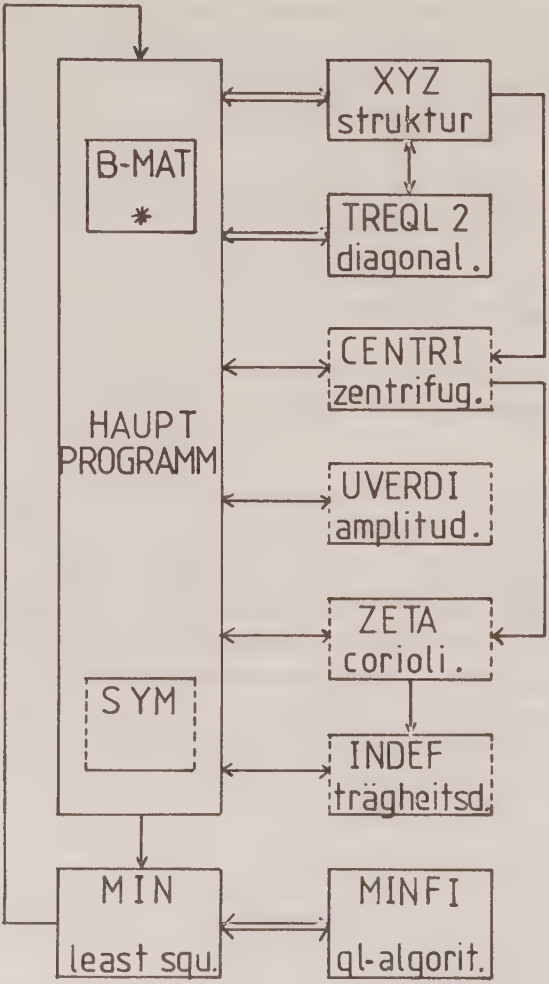


Abb. 7 Blockdiagramm des Programms NCA
B-MAT besteht aus den folgenden Unterprogrammen:
THETA, UVEC, DOT, CROSS, LINB, TAU, TORS, SEX

Das Hauptprogramm stellt aus der Struktur (UNTERPROGRAMM XYZ) und eingegebenen inneren Koordinaten durch eine numerische Berechnung der B-Matrixelemente die F^q-Matrix auf, die anschließend diagonalisiert wird. Die sechs 0-Eigenwerte (Linearkombinationen von Translationen und Rotation) werden abseparіert; übrig bleiben die Frequenzen (die nicht verschwindenden Eigenwerte der Diagonalisierung). Die zugehörigen Eigenfunktionen sind die l-Vektoren. Aus diesen l-Vektoren lassen sich die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten berechnen:

In CENTRI werden die Zentrifugalverzerrungsparameter über die erste Ableitung der Trägheitsmomente nach den Normalkoordinaten berechnet

$$a_s^{\alpha\beta} = \frac{\partial I^{\alpha\beta}}{\partial Q_s} = -\sum_i \sqrt{m_i}\ (\alpha_i\, l_{is}^{\beta} + \beta_i\, l_{is}^{\alpha})$$

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\sum_{s\,t} \frac{a_s^{\alpha\beta}\, a_t^{\gamma\delta}/\omega_s^2\,\omega_t^2}{I_\alpha\, I_\beta\, I_\gamma\, I_\delta}$$

Aus den τ's werden die üblichen D-, d- und Δ-Zentrifugalverzerrungsparameter berechnet [19].

In UVERDI werden Schwingungsamplituden (parallele und perpendikulare) berechnet, sowie die Korrekturen für die r_α-Strukturbestimmung.

In ZETA werden die Coriolis-Kopplungskonstanten berechnet

$$\zeta_{St}^{\alpha} = \sum_i (l_{is}^{\beta}\, l_{it}^{\gamma} - l_{it}^{\beta}\, l_{is}^{\gamma})$$

In INDEF werden die Trägheitsdefekte (Schwingungsteil) sowie die Korrekturen an den Rotationskonstanten für die r_z-Berechnung berechnet. Weil die Jacobi-Matrix numerisch aufgestellt wird, können alle diese Parameter auch als Daten für die Berechnung von Kraftkonstanten eingegeben werden.

Die MIN + MINFI - Unterprogramme beinhalten den least-squares-Algorithmus. Wegen der geringen Überbestimmung (die Zahl der Veränderlichen ist fast so groß wie die Zahl der Daten) wurde ein least-squares-Programm gewählt, das auch für ein nah-singulares System eine Lösung bietet [20]. In diesem Programm wird die Inverse der normalen Matrix durch eine pseudo-Inverse ersetzt, deren Größe von dem Quotienten zwischen dem größten und dem kleinsten bestimmbaren singularen Wert bestimmt ist. Im Programm NCA ist dieser Quotient gleich 20. Weil das Gleichungssystem nicht linear ist, müssen iterativ mehrere Zyklen nacheinander gerechnet werden. Eine stabile Lösung erscheint normalerweise nach dem dritten oder vierten Zyklus.

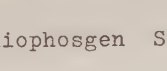
Das Programm arbeitet grundsätzlich ohne Gebrauch von Symmetrieeigenschaften. Trotzdem kann man die Frequenzen je nach der Symmetrie der Schwingungen sortieren. Das ist eine große Hilfe bei der Zuordnung, aber nicht unbedingt nötig für die Normalkoordinaten-Analyse.

Als Hilfe für die Zuordnung wird auch die potentielle Energieverteilung ausgedruckt - ein Maß dafür, wie stark die einzelnen inneren Koordinaten an den eigentlichen Schwingungen beteiligt sind.

Die Kraftkonstanten werden alle bezüglich der inneren Koordinaten definiert. Eine Erweiterung für Urey-Bradley-Konstanten ist vorgesehen, aber noch nicht implementiert worden.

III. 1. EINE KONTROLLRECHNUNG AN THIOPHOSGEN

Seit vielen Jahren wird im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen an den vieratomigen Carbonyl-, Thiocarbonyl- und Selenocarbonylhalogeniden [21] gearbeitet. Deshalb schien es sinnvoll, das neue Programm für die Normalkoordinaten-Analyse an einem dieser Moleküle zu"testen".

Gewählt wurde Thiophosgen  , teils weil es auch in anderem Zusammenhang interessierte, teils weil die Normalkoordinaten-Analyse für dieses Molekül schon durchgeführt war [22].

Thiophosgen besitzt vier Symmetrieelemente, d.h. vier Symmetrieoperationen ändern die Lage der einzelnen Atome so, daß kein Unterschied zum"unoperierten" Molekül festzustellen ist:

1. Die (triviale) Einheitsoperation, die nichts bewirkt
2. Eine C_2^z-Drehung (180° um die Achse durch die C=S - Bindung)
3. Eine σ_{xz}-Spiegelung (in einer Ebene durch die C_2-Achse senkrecht zur Molekülebene)
4. Eine σ_{yz}-Spiegelung (in der Molekülebene)

Die Punktgruppen-Symmetrie ist damit C_{2v} und die Charaktertafel sieht folgendermaßen aus:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}	IR	Raman
A_1	1	1	1	1	x	x
A_2	1	+1	-1	-1		x
B_1	1	-1	+1	-1	x	x
B_2	1	-1	-1	+1	x	x

Die 3N-6 = 6 Normalschwingungen verteilen sich folgendermaßen auf die irreduziblen Darstellungen (Symmetrierassen):

$A_1 = 3$
$A_2 = 0$
$B_1 = 1$
$B_2 = 2$

Die Normalkoordinaten-Analyse in Symmetriekoordinaten verteilt sich damit auf die drei Blöcke, den A_1 mit einer Dimension von 3, den B_2 mit einer Dimension von 2 und schließlich den B_1, der eindimensional ist.

Wird ohne Symmetrie gerechnet, ist die Dimension der F^q-Matrix 3N = 12.

Die "traditionelle" Normalkoordinaten-Analyse von Carpenter, Rimmer, Smith und Whiffen [22] wurde in Symmetriekoordinaten durchgeführt. Dies bedeutet, daß die numerischen Bedingungen bei der Lösung der Normal-Gleichungssysteme wesensverschieden waren von denen, wo die Analyse in massengewichteten kartesischen Koordinaten mit dem Programm NCA durchgeführt wurde. Deshalb erscheint ein Vergleich dieser beiden Untersuchungen sinnvoll.

Über das Ergebnis ist schon berichtet worden [23]; hier sei nur eine Zusammenstellung von Kraftfeldern und berechneten Parametern wiedergegeben, siehe Tabelle 7 .

Es zeigte sich, daß die Kraftkonstanten aus beiden Rechnungen innerhalb ihrer Fehlergrenzen gut übereinstimmten, obwohl die Fehler bei der NCA-Rechnung allgemein kleiner waren als bei der Anpassung mit Symmetriekoordinaten. Dies dürfte an der Berechnungsmethode liegen. Insbesondere muß darauf verwiesen werden, daß einige größere Elemente in der Korrelationsmatrix (die auf eine lineare Abhängigkeit der Normalgleichungen und damit eine mögliche Fehlerquelle hindeuten) bei der Fehlerrechnung nicht berücksichtigt wurden.

belle 7: Allgemeines Kraftfeld für Thiophosgen

Obere Hälfte der Tabelle: diese Arbeit
Untere Hälfte der Tabelle: ref. (22)

	S=C	CCl_1	CCl_2	$SCCl_1$	$SCCl_2$	oop
:	6.312(64)	0.729(40)	0.729(40)	0.232(38)	0.232(38)	0
	6.121(126)					
-1		3.213(22)	0.568(11)	-0.104(6)	-0.504(10)	0
	0.659(160)	3.225(188)				
-2			3.213(22)	-0.504(10)	-0.104(6)	0
	0.659(160)	0.613(188)	3.225(188)			
$:l_1$				2.109(14)	1.161(10)	0
	0.230(216)	-0.090(105)	-0.478(105)	2.114(163)		
$:l_2$				1.159(103)	2.109(14)	0
	0.230(216)	-0.478(105)	-0.090(105)		2.114(163)	0
)						0.515(0)
	0	0	0	0	0	0.515(4)

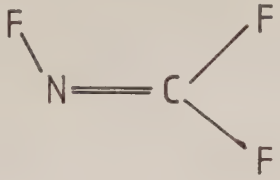
	Benutzte Daten				Benutzte Daten		
	GEM.	BER.	REF.(22)		GEM.	BER.	REF.(22)
/35				35/37			
	1 135	1 135.01	1 135.00	is_1	- 0.18	- 0.14	- 0.19
	503	503.02	503.26	is_2	- 4.07	- 4.29	- 4.27
	295	295.08	294.86	is_3	- 2.70	- 3.01	- 3.01
	471	471.00	471.00	is_4	- 0.33	- 0.38	- 0.38
	815	815.00	815.01				
	305	305.00	305.05				
	651.	653.	655	Δ_J	665	666	667
K	- 268	- 268	- 268	Δ_{JK}	- 191	- 191	- 191
	1 300	1 293	1 294	Δ_K	950	947	947
	278	279	279	δ_J	286	287	287
	539	538	538	δ_K	616	613	614

requenzen und Isotopen-Frequenzverschiebungen in cm^{-1}
entrifugalverzerrungsparamter in kHz
raftkonstanten in mdyn/Å (streck), mdyn/rad (streck-deformation)
mdynÅ/rad^2 (Deformation)

Die zwei Methoden schienen damit gleich gut zu sein. Da aber das Programm NCA wesentlich leichter zu handhaben ist (Wechselwirkungskonstanten können leicht ausgetauscht werden, die Struktur kann ohne weiteres geändert werden, Kraftkonstanten aus anderen ähnlichen Molekülen können übernommen werden), ergab sich als Schlußfolgerung aus dem Vergleich, daß für alle weiteren Normalkoordinaten-Analysen-Rechnungen das Programm NCA verwendet werden soll.

IV. EINE NORMALKOORDINATEN-ANALYSE AN $FNCF_2$

Kürzlich wurde das Molekül Perfluormethylenimin von dem Fluor-Chemiker D. D. DesMarteau zum erstenmal in so großen Mengen synthetisiert, daß es möglich schien, die Molekülstruktur mit Hilfe der Elektronenbeugung und der Mikrowellenspektroskopie zu untersuchen.



Um eine sinnvolle Strukturuntersuchung durchführen zu können, bedarf es - wie in der Einleitung schon erwähnt - der Kenntnisse über die interatomaren Kräfte im Molekül. Zwar liefern beide Untersuchungsmethoden Daten, die mitverwendet werden können bei der Kraftkonstantenberechnung, aber die Hauptinformation liefern (bei einem Molekül mit mehr als drei Atomen) immer noch die gemessenen Schwingungsfrequenzen.

Aus diesem Grunde wurde ein Infrarot-Spektrum mit einem Spektrophotometer PERKIN- ELMER MODELL 180 aufgenommen.* Die experimentellen Daten sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Hybridisierungsüberlegungen führten zu einer planaren Struktur für $FNCF_2$; diese wurde bei der Strukturuntersuchung bestätigt. Aufgrund dieser Struktur besitzt das Molekül außer der Einheitsoperation nur einen Symmetrieoperator: Die Spiegelung in der Molekülebene. Die Punktgruppensymmetrie ist C_s und die $3N-6=9$ Normalschwingungen verteilen sich folgender-

---

* Eine Untersuchung von Dybvig (Inorg. Chem. 5 (1966), 1795) zeigte nur die vier stärksten Linien des IR-Spektrums.

Tabelle 8.

Technische Daten für das IR-Spektrum.

Gerät: Perkin-Elmer Spectrophotometer 180.

Zelle: 10 cm Gaszelle mit CsJ Fenstern.

Druck: 10 torr.

Gain: 5

Suppression: 10.

Scan time:

coarse: 10

Fine : 8.

	Übersicht	Feinvermessung	
Energy mode:	const I_o	slit prog. AGC off.	
Monochromator:	1 : 1	10 : 1	
Resolution	4 cm^{-1}	0.8 cm^{-1}	
Abscissa Exp.	1	10	
		Starke	Schwache Linien
Ordinate Exp.	1	1	5
Time const.	1	6	7

maßen auf die zwei Symmetrierassen:

a' : 7 Schwingungen (in der Ebene)
a" : 2 Schwingungen (aus der Ebene hinaus)

Ein Blick auf das Molekül im Hauptachsensystem, Abbildung 8, läßt erwarten, daß die 7 a'-Schwingungen alle A/B-Typ-Hybride sein werden mit intensiven P- und R-Zweigen und variierend starken Q-Zweigen, während die a"-Schwingungen vom C-Typ mit schwachen P- und R-Zweigen und einem sehr schmalen und intensiven Q-zweig sein werden.

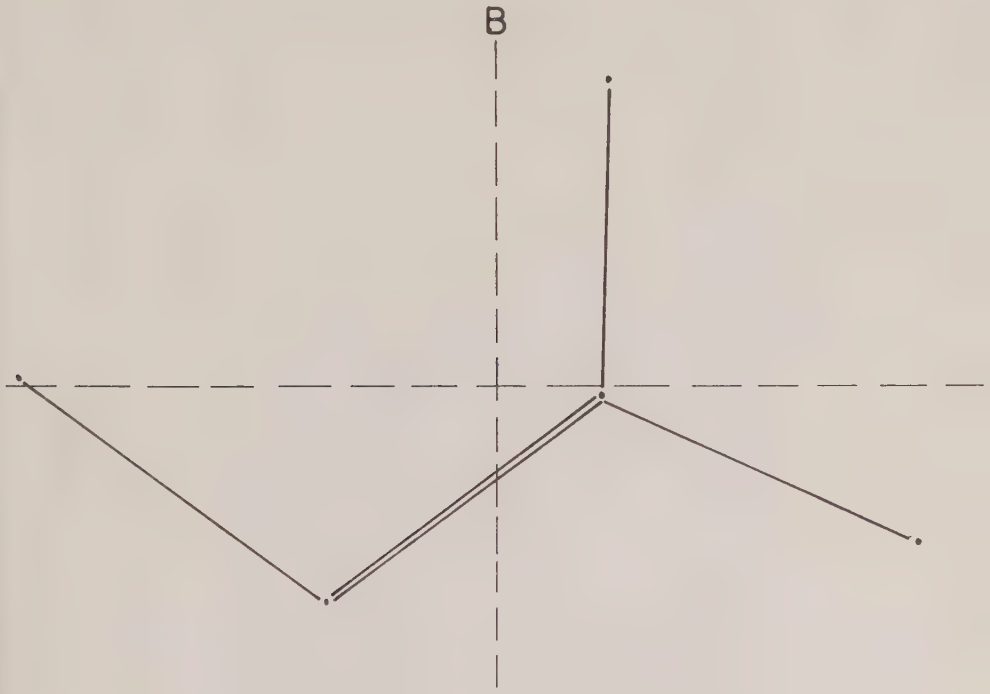


Abbildung 8 Perfluormethylenimin im Hauptachsensystem

Daß diese Erwartungen zutreffen, zeigt das aufgenommene IR-Spektrum in Abbildung 9.

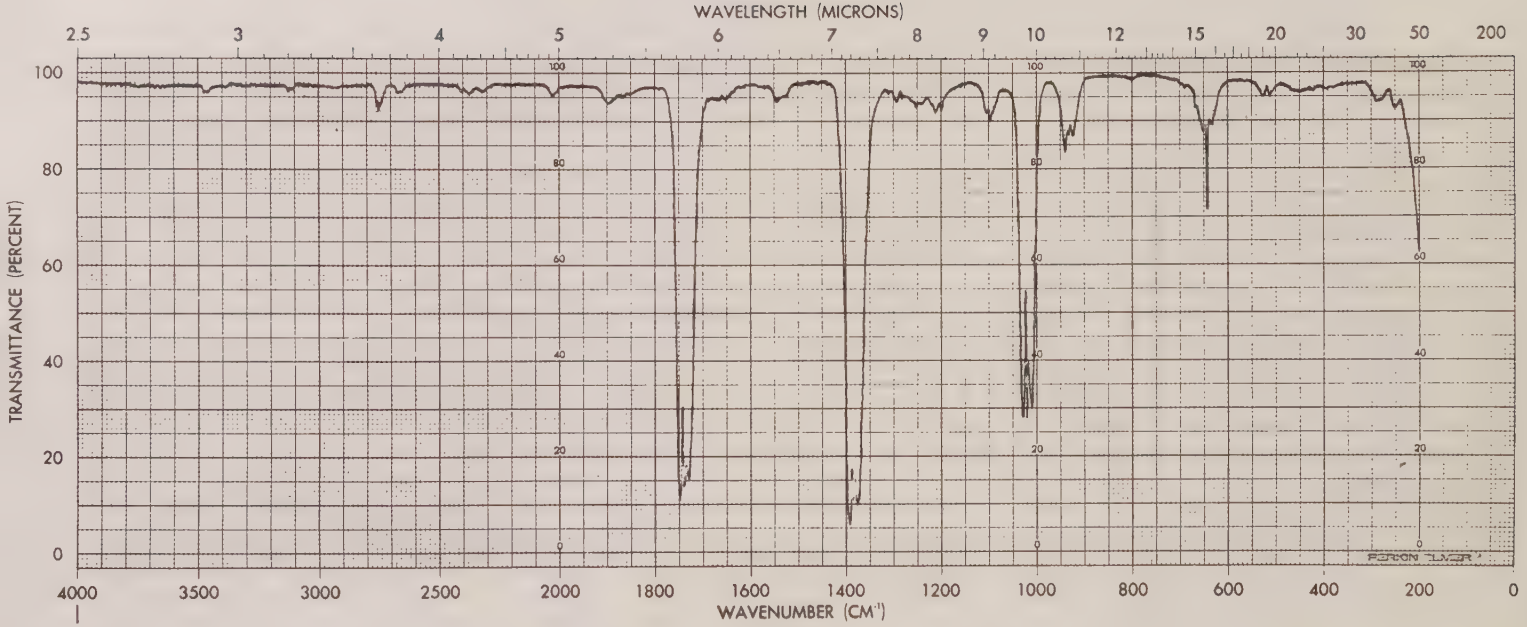


Abbildung 9 Das IR-Spektrum von $FNCF_2$

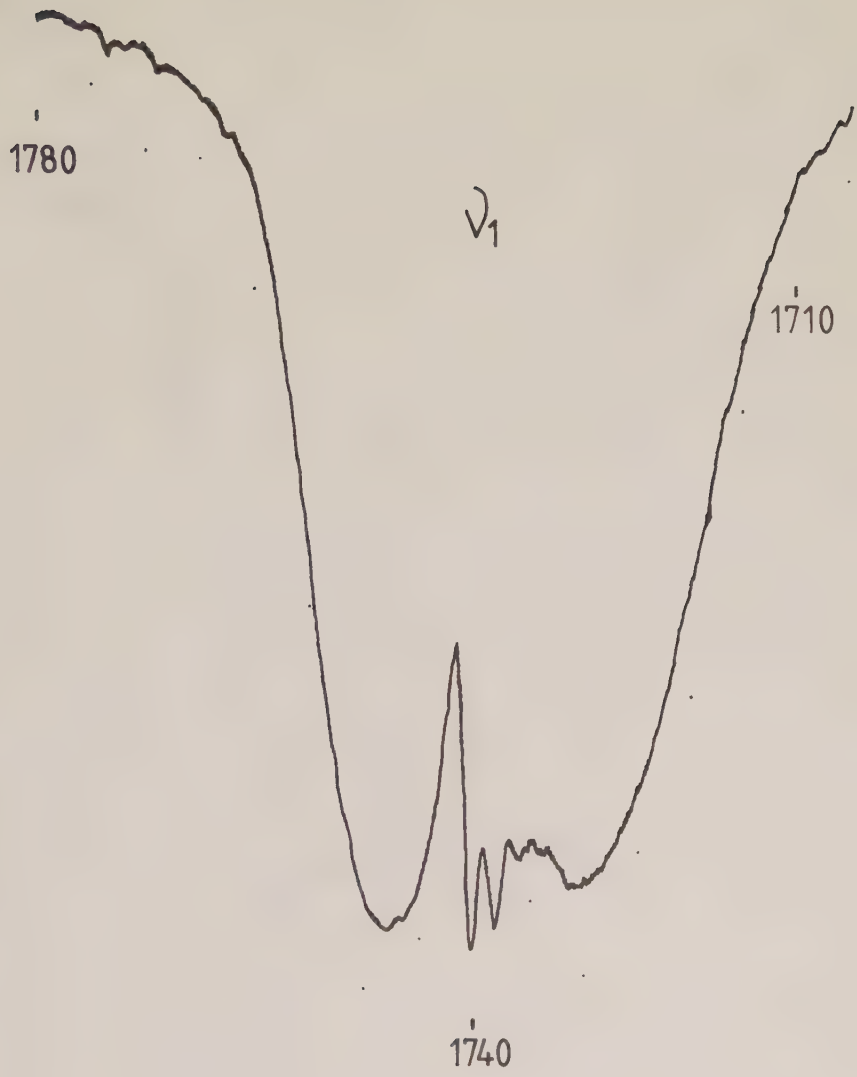


Abb. 9A. C=N Valenzschwingung Ordinate exp. 1.

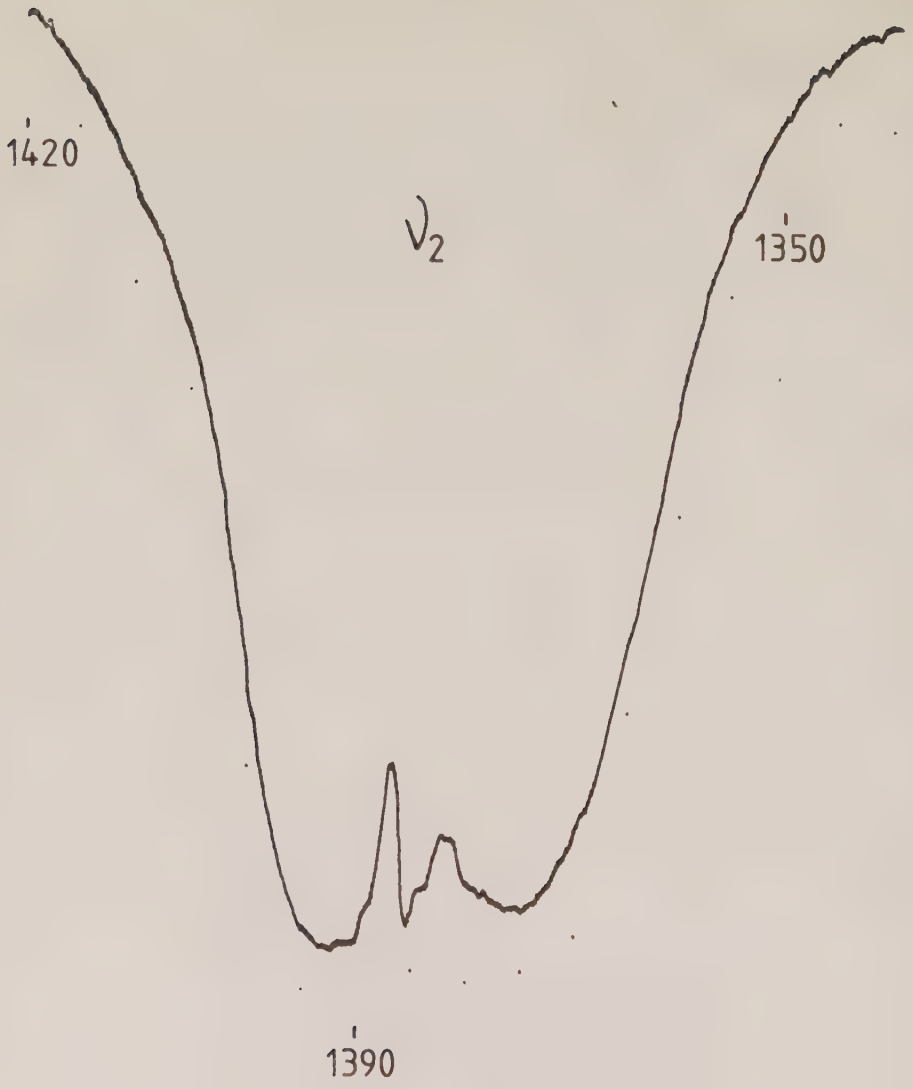


Abb. 9B. CF_2 as Valenzschwingung Ordinate exp. 1.

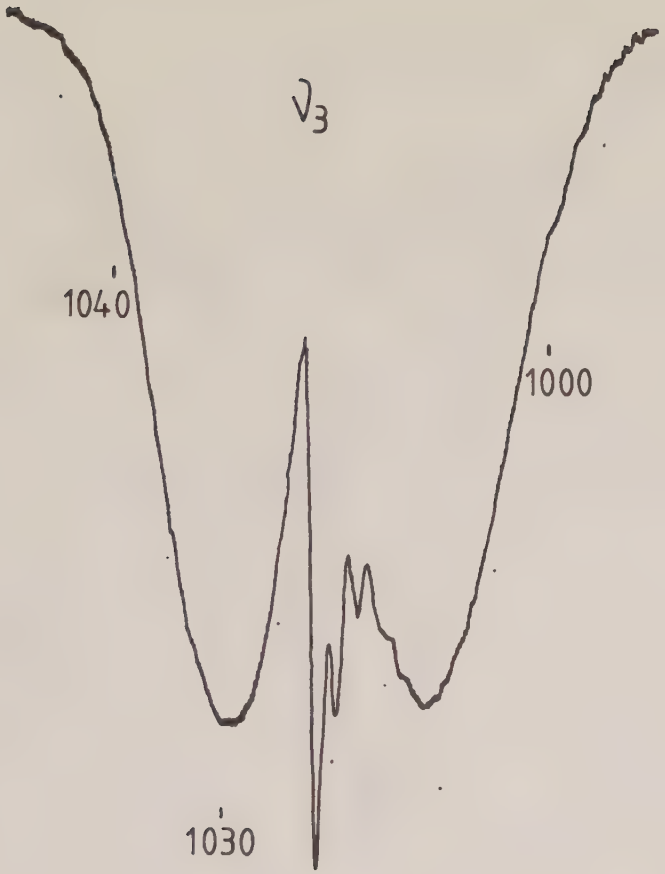


Abb. 9C. NF Valenzschwingung Ordinate exp. 1.

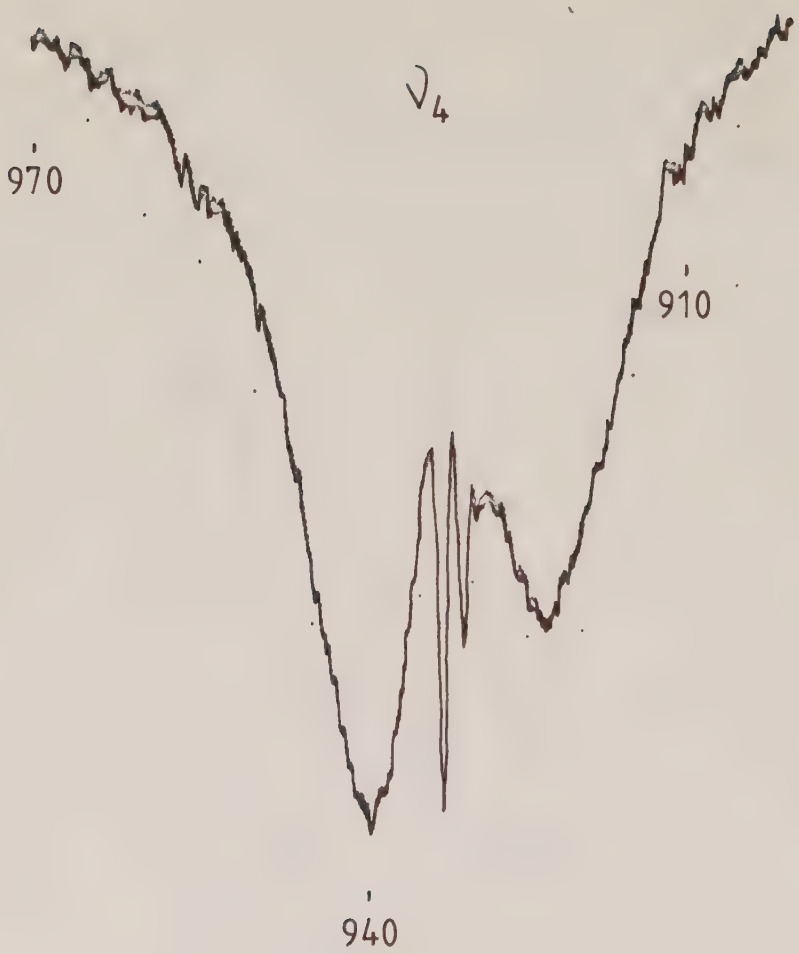


Abb. 9D. CF_2 s Valenzschwingung Ordinate exp. 5.

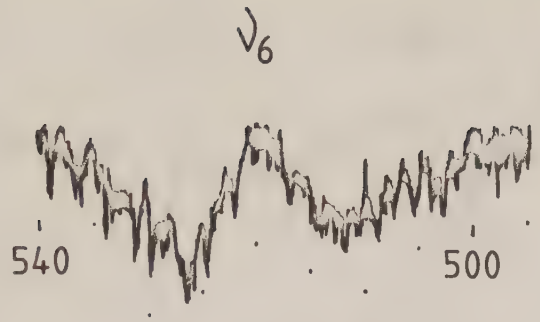


Abb. 9E. NCF Deformationsschwingung Ordinate exp. 5.

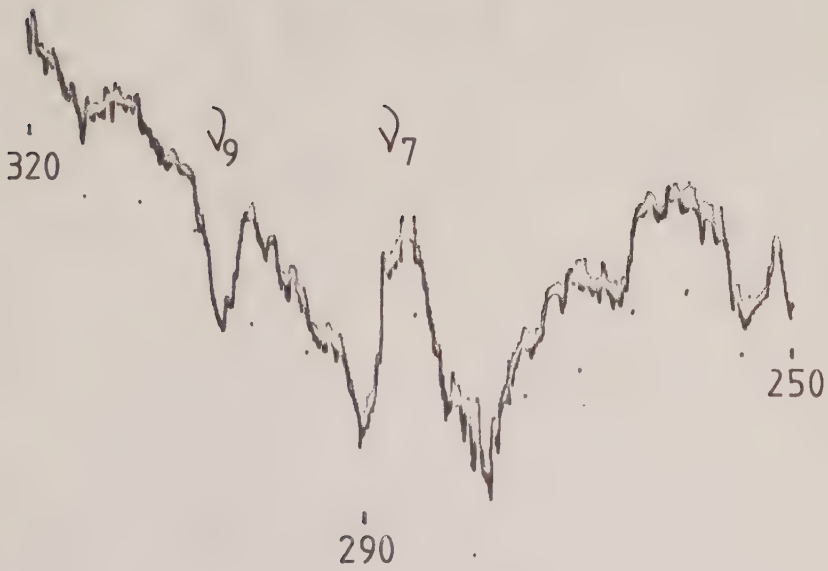


Abb. 9F. CNF Deformationsschwingung und Torsionsschwingung. Ordinate exp. 5.

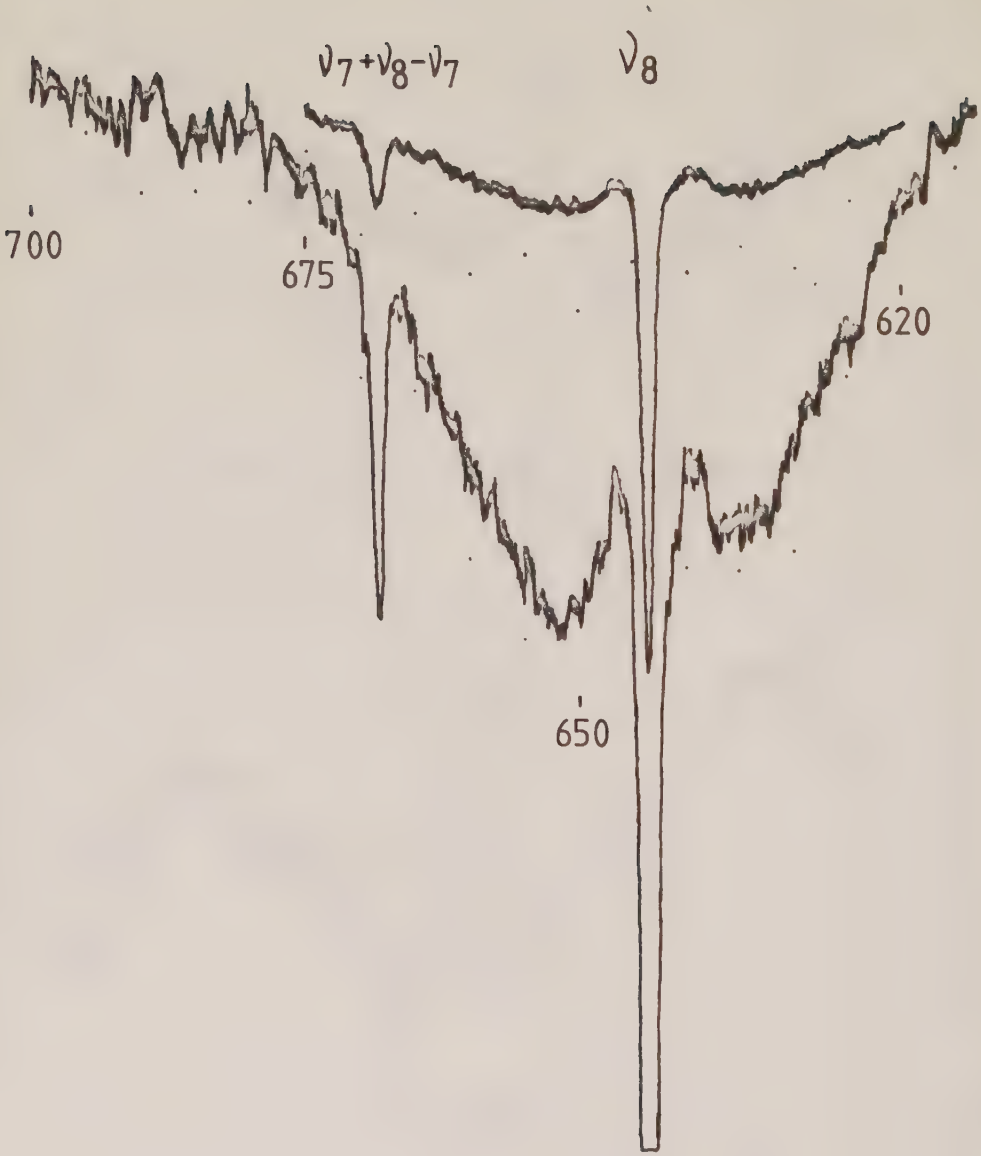


Abb. 9G. CF_s wagging-schwingung Ordinate exp. 1 & 5.
(Darunter liegt auch ν_5).

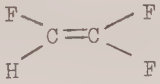
Die erwarteten Schwingungsformen sind:

N=C-	Valenzschwingungen
NF-	
CF_2 asymmetrisch	
CF_2 symmetrisch	
CNF	Deformationsschwingungen in der Ebene
CF_2scissor	
CF_2 rocking	
CF_2 wagging und Torsions-	Schwingung aus der Ebene

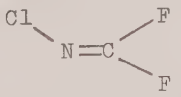
Es erhebt sich immer die Frage, wie gut diese lokalisierten Bewegungsformen für die eigentlichen (Normal-) Schwingungen zutreffen. Das wird nach der Analyse aus der Energieverteilung ersichtlich.

Für die Zuordnung geben drei bereits früher durchgeführte Untersuchungen Hilfen:

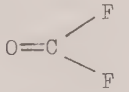
1. die Analyse der Schwingungsspektren für das isoelektronische Trifluoräthylen [24]:



2. die Analyse von N-Chlordifluormethylenimin [25]:



3. die Analyse von Carbonyldifluorid[26]:



Die gemessenen Frequenzen sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt.

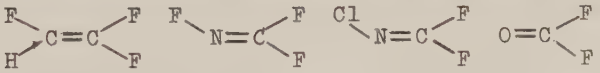
Tabelle 9 Gemessene IR-Frequenzen von $FNCF_2$.

	PQR	Int.	Zuordn.
3475	Q	vw	$2\nu_1$
3460	P		
3129	R		
3120	MIN	vw	$\nu_1+\nu_2$
3108	P		
2757	R		
2750.1	Q	w	$2\nu_2$
2740	P		
2672	R		
2660	MIN	vw	$\nu_1+\nu_4$
2652	P		
2405	Q	vw	$\nu_2+\nu_3$
2370	Q	vw	$\nu_1+\nu_5$
2318	Q	vw	$\nu_2+\nu_4$
2025	Q	vw	$2\nu_3$
1897	Q	w	$\nu_2+\nu_6$
1865	R		
1859	MIN	vw	$2\nu_4$
1850	P		
1748	R		
1740.3	Q	s	ν_1
1738.5	Q		
1736	Q		
1731	P		
1664	R		
1659	MIN	vw	$\nu_3+\nu_5$
1650	P		
1[illegible]	Q	w	$\nu_3+\nu_6$
1[illegible]	R		
1[illegible]	R		
1385.5	Q	s	ν_2

	PQR	Int.	Zuordn.
1384	Q		
1375	P		
1309	Q	vw	$\nu_3+\nu_7$
1292	R		
1281	Q	w	$2\nu_8$
1252	Q	w	$2\nu_5$
1220	R		
1210	Q	w	$\nu_4+\nu_7$
1199	P		
1105	R		
1098	Q	w	$\nu_5+\nu_6$
1029	R		
1021.2	Q	s	ν_3
1019.5	Q		
1018	Q		
1011.5	P		
939.8	R		
932.9	Q	m	ν_4
931	Q		
923.5	P		
800	Q	vw	$\nu_6+\nu_7$
668.0	Q	w	$\nu_7+\nu_8-\nu_7$
651.5	R		
643.2	Q	m	ν_8
636.5	P		
526	R		
520.0	MIN	w	ν_6
511	P		
302.5	Q	w	ν_9
290.2	R		
285.7	MIN	w	ν_7
278.5	P		

v: very, w: weak, m: medium, s: strong, MIN: Minimum.

Tabelle 10 Zusammenstellung der Fundamentalschwingungen in Trifluoräthylen, Perfluormethylenimin, N-Chlordifluormethylenimin und Carbonyldifluorid [cm^{-1}]



		X = C Y = F	X = N Y = F	X = N Y = Cl	X = O
alt	neu				
CH		3 150			
C=X		1 788	1 740,3	1 728	1 929,9
CF	CF_2as	1 362	1 385,5	1 322	1 243,7
δ CFH		1 264			
XY		1 171	1 021,2	771	
CF	CF_2 s	929	932,9	981	965.6
ϱ XY	δ CF_2	623	640	598	582.9
δ CF_2	ϱ CF_2	485	520,0	465	619.9
ϱ CF_2	ϱ XY	232	285,7	175	
βCFH		750			
βCF_2		555	643,2	658	767.4
τ		305	302,5	240	

In der Tabelle 10 werden die zugeordneten Fundamentalfrequenzen (siehe auch Abbildung 10) mit Literaturdaten [24,25,26] verglichen.

Aus diesem Vergleich ergeben sich ziemlich eindeutig die folgenden Zuordnungen:

1. Die höchstfrequente Schwingung (1740 cm^{-1}) kann nur die C=N - Valenzschwingung $\nu_1^{(a')}$ sein.

   Sie liegt etwas niedriger als die C=C - Valenzschwingung in Trifluoräthylen. Das deutet auf eine Kraftkonstante für die C=N - Bindung in derselben Größenordnung wie für die C=C - Bindung (was für N-Chlordifluormethylenimin zutrifft) hin, obwohl eine etwas stärkere Bindung hätte erwartet werden können (vergl. O=C-Valenzschwingung bei 1929,9 cm^{-1}).

2. Auch die zwei CF - Valenzschwingungen ν_2 und ν_4 (a') lassen sich leicht zuordnen. Der Vergleich mit Trifluor-

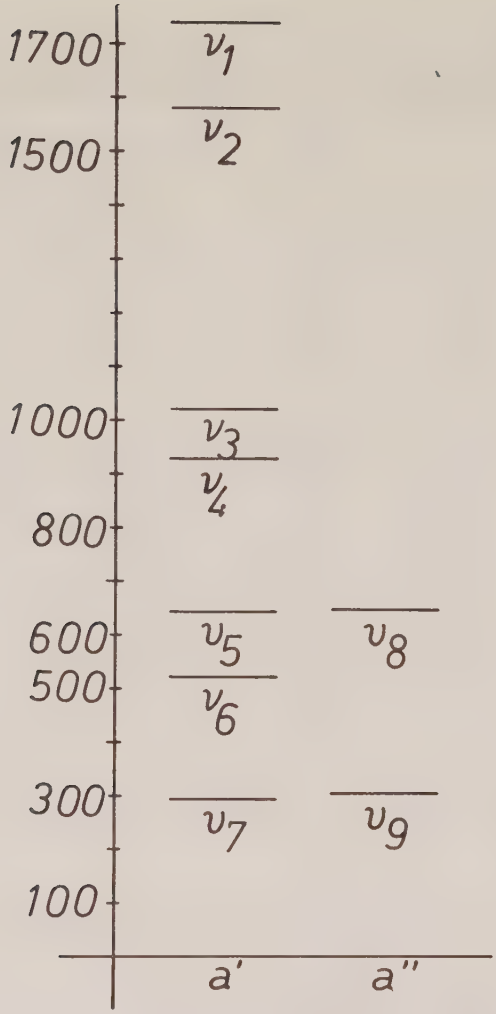


Abbildung 10: Fundamentalschwingungen in $FNCF_2$

äthylen ist besonders fruchtbar, aber auch das einfachere Spektrum von Carbonyldifluorid zeigt diese starke Aufspaltung der asymmetrischen und der symmetrischen CF-Valenz-Schwingungen. Und wieder sind die entsprechenden Frequenzen im N-Chlordifluormethylenimin fast identisch.

Die Mittelwerte der CF - Valenzschwingungen sind:

Trifluoräthylen	1 146 cm^{-1}
Perfluormethylenimin	1 159 cm^{-1}
N-Chlordifluormethylenimin	1 152 cm^{-1}
Carbonyldifluorid	1 105 cm^{-1}

Diese Variation deutet auf eine sehr starke (und damit kurze) CF-Bindung in den Methyleniminen und im Trifluoräthylen hin, während die CF-Bindung in OCF_2 wahrscheinlich etwas schwächer (und damit länger) ist.

3. Die einzige Fundamentalschwingung oberhalb 700 cm^{-1} ist die Bande bei 1021,2 cm^{-1}. Sie muß der N-F - Schwingung ν_3 (a') zugeordnet werden, obwohl die korrespondierende CF-Schwingung in Trifluoräthylen bei 1171 cm^{-1} liegt. Die N-F - Bindung scheint damit sehr abgeschwächt (und verlängert) zu sein.

4. Bei den nächsten zwei Banden wird eine Zuordnung etwas schwieriger. Die Bande bei 645 cm^{-1} ist mit ziemlicher Sicherheit eine Überlagerung von zwei Schwingungen: Der scharfe Q-Zweig bei 643 cm^{-1} muß von der wagging der CF_2-Gruppe herrühren, ν_8 (a") [und die Linie bei 668 cm^{-1} muß eine "hot band" dazu sein, wahrscheinlich $\nu_7 + \nu_8 - \nu_7$, die die richtige Symmetrie besitzt, um von ν_8 verstärkt werden zu können]. Die CF_2 -scissoring ν_5 (a') muß darunter versteckt sein, weil eine a'-Schwingung mit dieser Frequenz in viele Kombinationsbanden eingeht. Diese Schwingung liegt oft bei höheren Frequenzen als die CF_2-rocking Schwingung ν_6 (a'), die hier der Linie bei 520 cm^{-1} zugeordnet werden muß.

Die Frequenzen der letzten beiden Schwingungen stimmen gut mit denen des Trifluoräthylens überein; die Zuordnung dort ist jedoch eine andere. Ein Vergleich mit N-Chlordifluormethylenimin läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit der getroffenen Zuordnung und somit wird eine Neuinterpretation

der Schwingungen im Trifluoräthylen unumgänglich.

Die CF_2 scissoring- und rock- Schwingungen sind im Carbonyldifluorid vertauscht und fast gleich. Hier trifft die Beschreibung hinsichtlich der C_{2v}-Symmetrie sehr genau zu, wohingegen sie bei den anderen Molekülen keinem Symmetriezwang unterliegt.

5. Die letzten Bandensysteme im Spektrum müssen der CNF-Deformationsschwingung $\nu_7(a')$ und der Torsionsschwingung $\nu_9(a'')$ zugeordnet werden; dies ist in guter Übereinstimmung mit der Zuordnung im Trifluoräthylen.

Eine Untersuchung des Mikrowellenspektrums von Perfluormethylenimin [27] hat bewiesen, daß das Molekül eben ist. Der Trägheitsdefekt $\Delta = I_c - (I_a+I_b) = 0.1713$ uÅ^2.

Eine kombinierte Elektronenbeugungs/mikrowellenspektroskopische Untersuchung lieferte die in Tabelle11 wiedergegebene Struktur als Ergebnis [28], wobei die harmonischen Korrekturen für die Rotationskonstanten mit Hilfe dieser Normalkoordinaten-Analyse berechnet wurden.

Tabelle 11 Die r_{av}-Struktur von $FNCF_2$ verglichen mit einer r_e-Struktur aus einer ab initio - Rechnung (Abstände in Å, ∢ in Grad)

	r_{av} I	r_{av} II	r_e
CN	1.275(6)	1.275(6)	1.238
CF_c	1.300(3)	1.297(3)	1.323
CF_t		1.301(3)	1.327
NF	1.389(2)	1.389(2)	1.401
∢ CNF	107.9(2)	107.8(2)	106.9
∢ NCF_c	127.7(2)	127.8(2)	128.1
∢ NCF_t	119.8(2)	119.6(2)	120.4

I: Unter der Annahme, daß beide CF-Bindungen gleich lang sind

II: Unter der Annahme, daß der Unterschied bei der r_e-Berechnung auch bei r_{av} zutrifft.

Diese Struktur wird für die Normalkoordinaten-Analyse verwendet.

Ein Startkraftfeld wird aus ähnlich gebundenen Molekülteilen zusammengebaut. Die Anpassung geschieht mit Hilfe des Programms NCA unter Verwendung von Daten, die in der Tabelle 12 zusammen mit den berechneten Werten aus dem resultierenden Kraftfeld wiedergegeben sind.

In der Tabelle 13 erscheint das Kraftfeld selbst, verglichen mit einer ähnlichen Berechnung für Tetrafluoräthylen, in ( ). Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Der einzige auffallende Parameter ist die NF-Kraftkonstante, die sehr klein ist. Das ist aber in Übereinstimmung mit der Strukturbestimmung [28], wo diese Bindung etwa 1/10 Å länger als erwartet erscheint. Die anderen Kraftkonstanten sind durchaus von normaler Größe, was anhand eines Vergleiches mit Molekülen mit ähnlichen Bindungsformen, siehe Tabelle 14, leicht zu ersehen ist.

Um die Beschreibung der Schwingungen zu erfassen, sind die Schwingungseigenvektoren (l-Vektoren) und die Energieverteilung in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Es zeigt sich, daß-mit Ausnahme der Deformationsschwingungen in der Molekülebene- die stereotypen Beschreibungen ganz gut zutreffen. Bei den Deformationsschwingungen wird der Anschein erweckt, als sollten die CNF- und die NCF_{cis} - Deformationen zusammengenommen und die NCF_{trans} isoliert werden. Das könnte vielleicht die Abweichungen gegenüber OCF_2 erklären.

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß diese Normalkoordinaten-Analyse eine sehr komplette Strukturbestimmung von Perfluormethylenimin ($FNCF_2$) ermöglichte und daß die überraschend schwache NF-Bindung bei dieser Strukturbestimmung [ebenso wie bei der Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten an ^{14}N aus den Mikrowellenspektren[27]] bestätigt wurde.

Tabelle 12 Gemessene und berechnete Daten für die Bestimmung von Kraftkonstanten für $FNCF_2$.

	gemessen	berechnet		gemessen	berechnet
ν_1	1740.3	1740.2	Δ_J	0.709	0.859
ν_2	1385.5	1385.5	Δ_{JK}	7.619	7.784
ν_3	1021.2	1021.4	Δ_K	3.056	4.083
ν_4	932.9	933.0	δ_J	0.223	0.220
ν_5	640	641.3	δ_K	4.572	4.906
ν_6	520.0	521.0			
ν_7	285.7	290.1	Δ_{id}^{o}	0.1713	0.1747
			Δ_{id}^{7}	-1.92	-1.90
ν_8	643.2	642.8	Δ_{id}^{9}	1.915	2.29
ν_9	302.5	300.6			
l_{12}	0.043	0.047	l_{24}	0.055	0.054
l_{13}	0.055	0.055	l_{25}	0.055	0.054
l_{14}	0.086	0.090	l_{34}	0.044	0.042
l_{15}	0.057	0.057	l_{35}	0.044	0.042
l_{23}	0.039	0.041	l_{45}	0.055	0.053

Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}

Zentrifugalverzerrungsparameter in kHz

Trägheitsdefekte in $uÅ^2$

Schwingungsamplituden in Å

Tabelle 13. Das Kraftfeld von $FNCF_2$ verglichen mit dem von Tetrafluoräthylen (in Klammern)*

	CN	NF	CF_c	CF_t	CNF	NCF_c	NCF_t	wag	tors
CN	9.055 (8.471)				0.316	0.367	0.367		
NF		4.388			0.705				
CF_c			7.526 (7.313)	0.773 (0.580)		-0.010	-0.765 (-0.814)		
CF_t				7.492 (7.313)		-0.765 (-0.814)	-0.010		
CNF					2.054	0.004			
NCF_c						2.081 (2.145)	1.374 (1.270)		
NCF_t			symmetrisch				2.539 (2.145)		
wag								0.439 (0.343)	0.007
tors									0.521 (0.593)

Valenzkraftkonstanten in mdyn/Å
Valenz/Deformation Ww in mdyn/rad
Deformations Kk in mdynÅ/rad^2.

* Berechnet in dieser Arbeit unter Verwendung der Schwingungsfrequenzen aus: Y. Morino, K. Kuchitsu & T. Shimanouchi: J. Chem. Phys. 20 (1952), 726.

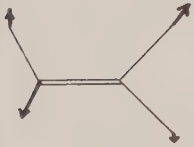
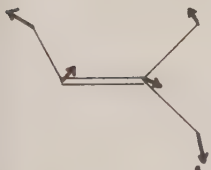
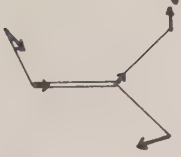
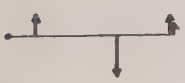
Tabelle 14 Ein Vergleich der Valenz-Kraftkonstanten von $FNCF_2$ mit denen aus ähnlichen Molekülen.

	C=N	N-F	C-F	Referat
$FN=CF_2$	8.928	4.413	7.645 cis 7.561 trans	diese Arbeit
$HN=CH_2$	10.61			30
$ClN=CCl_2$	9.219			31
ClN=C=O	13.29			32
$HFC=CF_2$			7.058 cis 7.375 trans	diese Arbeit *
$O=CF_2$			6.734	26
$S=CF_2$			6.541	33
$Se=CF_2$			6.536	33
FN=NN		5.90		34

Alle Kraftkonstanten in mdyn/Å.

* Schwingungsdaten aus Referat 24.
Trägheitsdefekte der angeregten Schwingungszuständen aus : A. Bhanmik, W. V. F. Brooks & S. C. Dan: J. Mol. Struct. 16 (1973), 29.

Tabelle 15: Eigenvektoren (l) und Energieverteilung für die 9 Fundamentalschwingungen

	CN	NF	CF_c	CF_t	CNF	NCF_c	NCF_t	wag	tors
ν_1	71		18						
ν_2			39	67	11	24	21		
ν_3		64	10	13			14		
 ν_4	17	18	38		26				
 ν_5				13	24	35			
 ν_6		14					71		
ν_7					38	99	53		
 ν_8								85	14
ν_9								15	86

V. LITERATURVERZEICHNIS

1. Siehe z.B.
   a. H. Oberhammer, W. Zeil & G. Fogarasi: J. Mol. Struct. 18 (1973), 309.
   b. W. Braun, H. Günther, H. Umbrecht & W. Zeil: Z. Phys. Chem. Neue Folge 93 (1974), 247.
   c. H. Oberhammer & J. Strähle: Z. Naturf. 30A (1975), 296.
   d. R. Hamm, H. J. Kohrmann, H. Günther & W. Zeil: Z. Naturf. 31A (1976), 594.
   e. T. Wehrung, H. Oberhammer, A. Haas, B. Koch & N. Welcman: J. Mol. Struct. 35 (1976), 253.
   f. F. Gleisberg & W. Zeil: J. Mol. Struct. 39 (1977), 115.
   g. D. Käss, H.Oberhammer et al.: J. Mol. Struct. 40 (1977), 65.
   h. H. G. Kraft, B. Haas & W. Zeil: Z. Naturf. 34A (1979),1458.
   i. D. Cremer & D. Christen: J. Mol. Spectry. 74 (1979), 480.
   j. K. F. Gebhardt, H. Oberhammer & W. Zeil: J. Chem. Soc. Faraday II 76 (1980), 1293.
   k. H. Günther, H. Oberhammer & R. Eujen: J. Mol. Struct. 64 (1980), 249.
   l. D. Christen, H. Oberhammer, W. Zeil, A. Haas & A. Darmadi: J. Mol. Struct. 66 (1980), 203
   m. D. Christen: J. Mol. Struct. 66 (1980), 211.
   n. W. Zeil & D. Christen: J. Phys. Chem. 84 (1980), 1790.
2. Siehe z.B. Mechanics; L. D. Landau & E. M. Lifshitz, Pergamon Press, Oxford, 1960.
3. A. R. Hoy, I. M. Mills & G. Strey: Mol. Phys. 24 (1972),1265.
4.a. Molecular Vibrations; E. B. Wilson, J. C. Decius & P. C. Cross, McGraw-Hill, New York, 1955.
4.b. Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy; L. A. Woodward, Clarendon,Oxford,1972
5. G. O. Sørensen, J. Mol. Spectry. 36 (1970), 359.
6. W. D. Gwinn: J. Chem. Phys. 55 (1971), 477.
7. C. Eckart: Phys. Rev. 47 (1935), 552.
8. G. O. Sørensen in: Molecular Structures and Vibrations (ed. S. J. Cyvin),Elsevier,Amsterdam,1972.
9. H. C. Urey & C. A. Bradley: Phys. Rev. 38 (1931), 1969.
10. J. Overend & J. R. Scherer: J. Chem. Phys. 33 (1960), 446.
11. R. Hamm, D. Christen & W. Zeil: Paper J10, V Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Tours (F), 1977.
12. D. Christen: Paper G1, V International Seminar on High Resolution IR-Spectroscopy, Liblice (CSSR), 1978.
13. Y. S. Makushkin & O.N. Ulenikov: J. Mol. Spectry. 68 (1977),1

14. B. Podolsky: Phys. Rev. 32 (1928), 812.

15. J. K. G. Watson: Mol. Phys. 15 (1968), 479.

16. I. M. Mills: J. Mol. Spectry. 5 (1960), 334; erratum: ibid 17 (1965), 164.

17. V. S. Kikina: Opt. Spektropiya 26 (1969), 111.

18. D. Christen: Paper L1. VII Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Reading (GB), 1981.

19. Microwave Molecular Spectra; W. Gordy & R. L. Cook, Interscience Publishers, New York, 1970.

20. G. H. Golub & C. Reinsch: Num. Math. 14 (1970), 403.

21.a. D. Christen, H. Oberhammer & W. Zeil: Paper B10, IV European MW-Spectroscopy Conference, Tübingen, 1977

21.b. siehe Ref. 1 + 11 + 12.

22. J. H. Carpenter, D. F. Rimmer, J. G. Smith & D. H. Whiffen: J.Chem.Soc.Faraday II, 71 (1975) 1752.

23. D. Christen: J. Mol. Struct. 48 (1978), 101.

24. D. E. Mann, N.Acquista & E. K. Plyler: J. Chem. Phys. 22 (1954), 1586.

25. R. P. Hirschmann, H. L. Simon & D. E. Young: Spectrochim. Acta, 27A (1975), 421.

26. P. D. Mallinson, D. C. McKean, J. H. Holloway & I. A. Oxton: Spectrochim. Acta. 31A (1975), 143

27. D. Christen: Paper 06/03 XV European Congress on Molecular Spectroscopy, Norwich (GB), 1981.

28. D. D. DesMarteau, D. Christen & H. Oberhammer: To be published.

29. Arbeit noch nicht abgeschlossen.

30. M. E. Jacox & D. E. Milligan: J. Mol. Spectry. 56 (1975), 333.

31. K. Kalcher & W. Kosmus: Z. Naturf. 36A (1981), 391.

32. H. H. Eysel & E. Nachgebauer: Z. Anorg. Allg. Chem. 381 (1971), 71.

33. A. Haas, H. Willner, H. Bürger & G. Pawelke: Spectrochim. Acta. 33A (1977), 937.

34. D. E. Milligan & M. E. Jacox: J. Chem. Phys. 40 (1964), 2461.

LEBENSLAUF.

05.01.1944	Geboren in Hellerup (Kopenhagen), Dänemark. Eltern: Franz Christen und Wivi Christen (geb. Monrad).
1951-1955	Besuch der Grundschule, Zionsvej, Kopenhagen
1955-1961	Besuch des Gymnasiums Øregaard, Gersonsvej, Hellerup
1961-1962	Besuch der Iowa Falls High School, Iowa Falls, Iowa, USA. (Abgeschlossen mit High School Diploma).
1962-1963	Besuch des Gymnasiums Øregaard. Abitur.
1963-1971	Universität Kopenhagen: Studium der Physik und Chemie, Chemische Physik
1969-1971	Thesis: MW-spektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Isotopen von Pyrazol und eine komplette r_s-Strukturbestimmung.
30.09.71.	Candidatsexamen (Diplom/Promotion)
1971-1972	Zivilverteidigungsdienst (THW) in Dänemark. Berufstätigkeit:
1972-1974	UCNW- und Leverhulme post-doctoral fellowships für die Ausführung von MW-Spektroskopischen Untersuchungen in University College of North Wales, Bangor. GB.
1974-1978	Privatverträge mit Professor Dr. W. Zeil für die Ausführungen von Strukturbestimmungen an der Universität Tübingen, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie.
1978-	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen.

Seit 1969 verheiratet mit Dorrit Bøgsted Christen (geb. Madsen)
Kinder: Benedicte (22.06.1972)
Sven Benjamin (28.12.1976)

Meine Akademische Lehrer waren:

B. Bak, C. J. Ballhausen, O. Buchard, D. Christensen, F. Grønlund, I. Gutman, A. Hermansen, K. A. Jensen, H. E. Jørgensen, A. E. Nielsen, H. Nielsen, K. Schaumburg, H. Svejgaard, G. O. Sørensen und Aa. Winther.